

Massenspektrometrische Wasserdampfmessung in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Stefan Kaufmann
geb. in Bamberg
Mainz, den 11.10.2013

1. Gutachterin: Prof. Dr. Christiane Voigt

2. Gutachter: Prof. Dr. Peter Hoor

Datum der mündlichen Prüfung: 17.01.2014

Angefertigt am Deutschen Zentrum für Luft- & Raumfahrt e.V.
Institut für Physik der Atmosphäre, Oberpfaffenhofen

Kurzfassung

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung des flugzeuggetragenen Atmosphärischen Ionisations-Massenspektrometers AIMS-H₂O zur Messung von Wasserdampf in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (UTLS) und erste Flugzeugmessungen mit dem Instrument. Wasserdampf beeinflusst das Klima in der UTLS aufgrund seiner Strahlungseigenschaften und agiert als wichtiger Parameter bei der Bildung von Zirruswolken und Kondensstreifen. Deshalb sind genaue Wasserdampfmessungen für das Verständnis vieler atmosphärischer Prozesse unerlässlich. Instrumentenvergleiche wie sie im SPARC Report No. 2 und dem Bericht der AUQAVIT Kampagne zusammengefasst sind, haben gezeigt, dass große Abweichungen zwischen einzelnen Methoden und Instrumenten bestehen. Diese Unsicherheiten limitieren das Verständnis des Einflusses von Wasserdampf auf die Dynamik und die Strahlungseigenschaften in der UTLS. Die in dieser Arbeit vorgestellte Entwicklung einer neuen Messmethode für Wasserdampf mit dem Massenspektrometer AIMS-H₂O ist deshalb auf die genaue Messung niedriger Wasserdampfkonzentrationen in der UTLS fokussiert. Mit AIMS-H₂O wird Umgebungsluft in einer neu entwickelten Gasentladungsquelle ionisiert. Durch eine Reihe von Ionen-Molekül-Reaktionen entstehen $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ Ionen. Diese Ionen werden genutzt, um die Wasserdampfkonzentration in der Atmosphäre zu bestimmen. Um die erforderliche hohe Genauigkeit zu erzielen, wird AIMS-H₂O im Flug kalibriert. In dem zu diesem Zweck aufgebauten Kalibrationsmodul wird die katalytische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf einer Platinoberfläche genutzt, um definierte Wasserdampfkonzentrationen für die Kalibration im Flug zu erzeugen. Bei ersten Messungen auf der Falcon während der Kampagne CONCERT 2011 konnte dabei eine Genauigkeit von 8 bis 15% für die Messung der Wasserdampfkonzentration in einem Messbereich von 0,5 bis 250 ppmv erreicht werden. Die Messfrequenz betrug 4 Hz, was einer räumlichen Auflösung von etwa 50 m entspricht. Der Vergleich der Messung des Massenspektrometers mit dem Laserhygrometer Wam zeigt eine sehr gute Übereinstimmung im Rahmen der Unsicherheiten. Anhand zweier Fallstudien werden die Messungen von AIMS-H₂O während CONCERT 2011 detailliert analysiert. In der ersten Studie werden zwei Flüge in eine stratosphärische Intrusion über Nordeuropa untersucht. In dieser Situation wurde stratosphärische Luft bis hinunter auf 6 km Höhe transportiert und war dadurch mit der Falcon erreichbar. Es konnte gezeigt werden, dass AIMS-H₂O sehr gut für die genaue Messung niedriger Wasserdampfkonzentrationen, in diesem Fall bis etwa 3,5 ppmv, geeignet ist. Der Vergleich der Messung mit Analysen des ECMWF Integrated Forecast Systems zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen Wasserdampfstrukturen mit der dynamischen Tropopause. Unterschiede tauchen dagegen beim Vergleich der Wasserdampfkonzentrationen in der unteren Stratosphäre auf. Hier prognostiziert das Modell deutlich höhere Feuchten. Die zweite Fallstudie beschäftigt sich mit der Verteilung der relativen Feuchte in jungen Kondensstreifen im Vergleich zu ihrer direkten Umgebung. Dabei wurde für drei Messsequenzen im Abgasstrahl von Flugzeugen beobachtet, dass die relative Feuchte innerhalb des Kondensstreifens im Vergleich zur Umgebung sowohl bei unter- als auch übersättigten Umgebungsbedingungen in Richtung Sättigung verschoben ist. Die hohe Anzahl an Eispartikeln und die damit verbundene große Eisoberfläche in jungen Kondensstreifen führt also zu einer schnellen Relaxation von Gasphase und Eis in Richtung Gleichgewicht. In der Zukunft soll AIMS-H₂O auch auf HALO für die genaue Messung von Wasserdampf bei ML-CIRRUS und weiteren Kampagnen eingesetzt werden.

Abstract

This work describes the development and operation of the airborne Atmospheric Ionization Mass Spectrometer AIMS-H₂O for water vapor measurements in the Upper Troposphere and Lower Stratosphere (UTLS). In this region, accurate measurements of water vapor are crucial since water vapor influences the radiation budget by its molecular radiative properties. Furthermore, water vapor is a decisive parameter for the formation of cirrus clouds and contrails. However, intercomparisons of water vapor instruments like the SPARC Report No. 2 and the AQUAVIT campaign revealed large deviations between different instruments and observation techniques, which limit our understanding of water vapor related processes and the influence of water vapor on the global radiation budget. Therefore, mass spectrometry is used to set up a new measurement technique for airborne water vapor measurements which focuses on the accurate measurement of low water vapor concentrations typical for the UTLS region. The AIMS-H₂O instrument uses a new developed discharge ion source. Within this ion source, ambient air is ionized and forms H₃O⁺(H₂O)_n (n=1,2) ions via several ion-molecule reactions. These ions are used to quantify ambient water vapor concentrations. In order to achieve highly accurate measurements, besides calibration in the laboratory, the instrument is calibrated during each flight. Therefore I set up a calibration module which makes use of the catalytic reaction of hydrogen and oxygen on a platinum surface in order to produce a calibration gas with well-defined water vapor concentrations. Part of this work was to obtain a certification for airborne measurements aboard the DLR research aircraft Falcon and HALO. First airborne measurements with AIMS-H₂O were performed on the Falcon during the campaign CONCERT 2011. For the measurements of water vapor concentrations, an accuracy of 8 to 15% could be achieved in an overall measurement range of 0,5 to 250 ppmv. The sampling frequency was 4 Hz, corresponding to a spatial resolution of around 50 m. Data of AIMS-H₂O are compared to the measurements of the laser hygrometer Waran. Both instruments agree very well within their uncertainties. In this work, I show two case studies from CONCERT 2011 which base on the measurements of AIMS-H₂O. The first study deals with two flights in a stratospheric intrusion over northern Europe. In this situation, dry stratospheric air was transported downwards and thus could be reached with the Falcon. Measurements of water vapor concentrations down to 3,5 ppmv show, that AIMS-H₂O is very well suited for accurate measurements of such low concentrations. The intercomparison with model data from the ECMWF Integrated Forecast System shows a good agreement between measured water vapor gradients and the dynamical tropopause. However, water vapor fields of the model seem to have a wet bias in the lower stratosphere. In the second case study I investigate the distribution of relative humidity in young contrails and compare it to the distribution in their direct vicinity. Therefore three measurement sequences in young contrails are selected. In all three cases, the distribution of relative humidity inside the contrail is shifted towards saturation compared to the direct vicinity, independent whether the environment is sub- or supersaturated. Due to the high number density of small ice particles in the aircraft exhaust, a fast relaxation of gas phase and ice towards equilibrium is observed. In the future, AIMS-H₂O will provide accurate water vapor measurements during ML-CIRRUS and other aircraft campaigns on the new research aircraft HALO.

Teile dieser Arbeit zur Verteilung der relativen Feuchte in Kondensstreifen sind in Geophysical Research Letters veröffentlicht:

Kaufmann, S., C. Voigt, P. Jeßberger, T. Jurkat, H. Schlager, A. Schwarzenboeck, M. Klingebiel, and T. Thornberry (2014), In situ measurements of ice saturation in young contrails, Geophys. Res. Lett., 41, doi:10.1002/2013GL058276.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Wasserdampf in der UTLS.....	6
2.1	Begriffsklärung	6
2.1.1	Definitionen von Tropopause und UTLS	6
2.1.2	Maße für Wasserdampf in der Atmosphäre	8
2.2	Wasserdampfverteilung und wichtige Transportmechanismen in der Atmosphäre ..	10
2.3	Wasserdampf als Treibhausgas	12
2.4	Zirruswolken und Kondensstreifen	15
2.4.1	Entstehung und globale Verteilung von Zirren	15
2.4.2	Einfluss von Zirren auf den Strahlungshaushalt.....	19
2.4.3	Entstehung und Klimawirkung von Kondensstreifen	21
2.4.4	Messung von RHi in und in der Umgebung von Kondensstreifen	24
2.5	Messtechniken und Unsicherheiten der Wasserdampfmessung in der UTLS	27
2.5.1	In-situ Messtechniken	27
2.5.2	Fernerkundungsmethoden	28
2.5.3	Unsicherheiten der Wasserdampfmessung in der UTLS	29
3	Das flugzeuggetragene Massenspektrometer AIMS-H₂O	32
3.1	Das Massenspektrometer als Nachweiseinheit für Ionen	32
3.1.1	Das Prinzip des linearen Quadrupol Massenspektrometers	32
3.1.2	Aufbau des Massenspektrometers	37
3.1.3	Ionenoptik, Massenselektion und Detektion der Ionen	38
3.1.4	Messmoden des Massenspektrometers.....	41
3.2	Ionenquelle	42
3.2.1	Gasentladungionenquelle für AIMS-H ₂ O.....	43
3.2.2	Mechanismus der Gasentladung.....	46
3.2.3	Reaktionen in der Ionenquelle.....	48
3.3	Inflight Kalibrationsmodul für AIMS-H ₂ O	52
3.3.1	Prinzip der katalytischen Erzeugung von Wasserdampf.....	52
3.3.2	Konversionseffizienz und Fehlerbetrachtung.....	55
3.3.3	Aufbau der inflight Kalibration.....	56
3.3.4	Betriebsparameter des Kalibrationsmoduls.....	58
3.4	Kalibration von AIMS-H ₂ O.....	63
3.4.1	Kalibrationsaufbau	63
3.4.2	Referenzinstrument MBW 373LX	64
3.4.3	Massenspektrum.....	67
3.4.4	Kalibration von H ₃ O ⁺ (H ₂ O) und H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂	70
3.4.5	Druckabhängigkeit des dynamischen Messbereichs	77
3.4.6	Betriebsparameter von AIMS-H ₂ O	79
3.5	Fehlerquellen bei AIMS-H ₂ O	83
3.5.1	Langzeitstabilität der Kalibration.....	83
3.5.2	Übertragbarkeit von Laborkalibration auf die Messung im Flug.....	84
3.5.3	Qualität des Messsignals	86
3.5.4	Wasserdampfkontamination in der Ionenquelle und der Vakuumkammer.....	90

3.5.5	Querempfindlichkeiten	93
3.5.6	Stabilität der Flussbedingungen	95
3.6	Auswertungsschema für Flugzeugmessungen	96
3.7	Integration von AIMS-H ₂ O in die Falcon	98
3.7.1	Flugzeugaufbau und Zulassung	98
3.7.2	Lufteinlass	104
3.7.3	Druckregelung	107
4	AIMS-H₂O bei CONCERT 2011	110
4.1	Übersicht zu CONCERT 2011	110
4.1.1	Wissenschaftliche Ziele	110
4.1.2	Instrumentierung der Falcon	112
4.1.3	Messflüge während CONCERT 2011	114
4.2	Wasserdampfmessungen bei CONCERT 2011	116
4.2.1	Übersicht über die Wasserdampfmessungen	116
4.2.2	Unsicherheiten der Instrumente	120
4.2.3	Instrumentenvergleich	124
4.3	Stratosphärische Intrusion	129
4.3.1	Meteorologische Situation und Flugweg	129
4.3.2	Vergleich der Messungen mit ECMWF Daten	131
4.3.3	Skalierung der Kalibrationsfunktion über Waran	135
4.4	Relative Feuchte in jungen Kondensstreifen und Zirren	137
4.4.1	Meteorologische Situation und Flugweg	137
4.4.2	Messung von RH _i und Bestimmung der Unsicherheiten	140
4.4.3	Klassifizierung von RH _i im Kondensstreifen	144
4.4.4	Verteilung von RH _i im Kondensstreifen	146
5	Zusammenfassung	153
6	Ausblick	156
	Anhang	158
	Abkürzungen und Symbole	167
	Abbildungsverzeichnis	171
	Tabellenverzeichnis	174
	Literaturverzeichnis	175

1 Einleitung

Auf der Erde gibt es insgesamt etwa 1,4 Billionen Megatonnen Wasser, wobei mit 96,5% der größte Teil in flüssiger Form in den Meeren vorliegt. Die restlichen 3,5% teilen sich im Wesentlichen in flüssige unterirdische Wasservorkommen (etwa 1,7%, davon knapp die Hälfte Süßwasser) und Eis (etwa 1,76%) auf (Dyck und Peschke 1995). Der Wasserdampf in der Erdatmosphäre macht nur etwa 0,001% des gesamten Wasservorkommens auf der Erde aus. Auch innerhalb der Atmosphäre ist der Anteil von Wasserdampf an der gesamten Masse der Luft mit etwa 0,25% sehr gering (Möller et al. 2011). Die Wasserdampfkonzentration ist dabei am Boden am größten und nimmt in der Troposphäre mit der Höhe ab. Trotz der geringen absoluten Wassermenge spielt die Atmosphäre als einer der wichtigsten Transportwege für Wasser zwischen den Ozeanen und den Kontinenten eine entscheidende Rolle im hydrologischen Zyklus. Durch die Sonneneinstrahlung verdunstet Wasser an der Erdoberfläche, wobei der Großteil des verdunstenden Wassers mit etwa 86% aus den Ozeanen stammt. Da die Intensität der solaren Strahlung als treibende Kraft der Verdunstung sehr stark von der geographischen Lage abhängt, sind auch die Wasserdampfkonzentrationen in der Troposphäre räumlich sehr variabel (Schäfler et al. 2010; Kiemle et al. 2012). Über die Atmosphäre wird Wasserdampf von den Ozeanen in Richtung der Kontinente transportiert, von wo aus das Wasser letztlich über Flüsse, erneute Verdunstung und Niederschlag wieder in die Ozeane gelangen kann. Trenberth et al. (2003) haben als grobe Abschätzung für die durchschnittliche Verweilzeit von Wasserdampf in der Troposphäre etwa 8 Tage angegeben.

Die für den Phasenübergang bei der Verdunstung benötigte Verdampfungswärme von etwa 2300 kJ/mol (bei 20°C und 1013 hPa) (Demtröder 2004) wird durch die solare Strahlung bereitgestellt. Die Einstrahlung führt hier nicht unmittelbar zu einer Temperaturänderung, die Energie wird als latente Wärme im Wasserdampf gespeichert. Wenn die feuchte Luft aufsteigt und der Wasserdampf in Form von Wolken kondensiert, wird diese Energie wieder frei und führt dazu, dass die Temperatur an der Stelle der Kondensation höher ist, als sie es im trockenen Fall wäre (Kiehl und Trenberth 1997). Zwischen Verdunstung an der Erdoberfläche und Kondensation in der Troposphäre kann der Wasserdampf und damit die enthaltene latente Wärme über große Strecken transportiert werden, was zu einer Umverteilung der Energie in der Atmosphäre führt.

Wasserdampf ist in der Atmosphäre allerdings nicht nur für den Transport von Energie relevant, sondern beeinflusst mit seinen Strahlungseigenschaften auch direkt die Temperatur auf der Erdoberfläche. Durch seine starken Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich absorbiert er einen bedeutenden Anteil der langwelligen terrestrischen Strahlung und wirkt damit als stärkstes Treibhausgas in der Atmosphäre. Die Werte für den Beitrag von Wasserdampf zum gesamten Treibhauseffekt liegen im Bereich von etwa 50 bis 60% (z. B. Kiehl und Trenberth 1997; Schmidt et al. 2010). Besonders in der Stratosphäre können schon kleine Änderungen in der absoluten Wasserdampfkonzentration um wenige ppmv den Strahlungshaushalt der Atmosphäre stark beeinflussen (Solomon et al. 2010; Maycock et al. 2011). Neben der direkten Wirkung als Treibhausgas beeinflusst Wasserdampf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre auch indirekt durch Wolkenbildung (Ramanathan et al.

1989). Wolken beeinflussen den Strahlungshaushalt der Atmosphäre dabei sowohl im kurzwelligen solaren, als auch im langwelligen terrestrischen Spektrum. Einerseits wird solare Strahlung durch die Wolken zurück in den Weltraum reflektiert. Bei kurzen Wellenlängen wird in die Atmosphäre also weniger Energie eingetragen, die Wolke wirkt kühlend. Andererseits streut und absorbiert die Wolke auch langwellige terrestrische Strahlung und wirkt daher in diesem Spektralbereich ähnlich wie ein Treibhausgas. Im Vergleich zu Treibhausgasen ist die Quantifizierung der Klimawirkung von Wolken allerdings deutlich komplexer, da sie von einer Vielzahl weiterer Parameter wie Form und Größenverteilung der Flüssigkeitströpfchen und Eispartikel, Höhe und Temperatur der Wolke, Untergrundalbedo, Tageszeit und einer Reihe weiterer Größen abhängt (Liou 1986). Wasser- und Mischphasenwolken in der unteren und mittleren Troposphäre wird dabei netto eher ein kühlender Effekt zugeschrieben, Zirkuswolken in der oberen Troposphäre wirken dagegen tendenziell wärmend (z. B. Chen et al. 2000).

Neben der direkten Klimawirkung spielt Wasserdampf außerdem als Rückkopplungsparameter bei Klimaänderungen eine entscheidende Rolle (Cess 1974; Randall et al. 2007). Bei einer Erwärmung der Atmosphäre, z.B. durch einen Anstieg der globalen CO_2 Konzentration, steigt der temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck ebenfalls, was zu einer Erhöhung der Kapazität der Atmosphäre für Wasserdampf um etwa 6-7% pro 1°C Temperaturanstieg führt (Trenberth 2005). Modellstudien und Satellitenmessungen zeigen, dass in einem wärmer werdenden Klima die relative Feuchte fast konstant bleibt, was gleichbedeutend einem Anstieg der absoluten Feuchte ist (z. B. Manabe und Wetherald 1967; Dessler et al. 2008; Sherwood et al. 2010). In einer wärmeren Atmosphäre ist also mehr Wasserdampf vorhanden. Über die Erhöhung des Wasserdampfgehalts in der Atmosphäre kann eine Erwärmung so zu einer zusätzlichen Verstärkung des Treibhauseffekts führen. Je nach Modell liegt diese positive Wasserdampfrückkopplung in der Größenordnung von 1,4 bis $2,3 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (Soden und Held 2006). Relativ ist die Änderung der Wasserdampfkonzentration im Bereich der oberen Troposphäre am größten. Deshalb liefert diese Region den größten Beitrag zur Wasserdampfrückkopplung (Randall et al. 2007). Auch wenn die relative Feuchte als entscheidender Parameter der Wolkenbildung in einem veränderlichen Klima etwa gleich bleibt, werden Wolkenbildung und -verteilung ebenfalls von Klimaänderungen beeinflusst (z. B. Colman 2003; Webb et al. 2013). Die große Unsicherheit in der Bestimmung der Stärke der Rückkopplung durch Wolken ist dabei eine der maßgeblichen Ursachen für die Unterschiede zwischen verschiedenen Modellen. Eine Erhöhung des Wasserdampfgehalts in der Luft kann darüber hinaus auch Unwetter wie Hurrikane verstärken, da durch die größere Wassermenge in der Gasphase auch mehr Energie bei der Kondensation frei wird (Trenberth 2005).

Im Hinblick auf die anthropogene Veränderung des Klimas sind im Zusammenhang mit Wasserdampf besonders die Aspekte interessant, bei denen Wasserdampfbudget und Wolkenbildung durch den Menschen beeinflusst werden. Konsistent mit den Abschätzungen zum Strahlungsantrieb von Wolken in verschiedenen Höhen wird z.B. angenommen, dass die vom Schiffsverkehr induzierte niedrige Bewölkung einen kühlenden Effekt hat (z. B. Endresen et al. 2003; Schreier et al. 2007). Im Gegensatz dazu führt der Luftverkehr über die Bildung von Kondensstreifen und Kondensstreifenzirren netto zu einer zusätzlichen Erwärmung der Atmosphäre (Lee et al. 2009). Anders als bei den meisten anderen anthropogenen Klimaeinflüssen findet die Emission hier nicht in Bodennähe statt, sondern

direkt in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre. Diese Region ist aufgrund der niedrigen Temperaturen besonders sensitiv auf Änderungen im Strahlungshaushalt. Der Anteil des Luftverkehrs an der vom Menschen verursachten Klimaänderung wird derzeit mit etwa 5% beziffert (Lee et al. 2009). Dieser Anteil wird in der Zukunft wahrscheinlich noch größer werden, da der Luftverkehr weltweit ein stark wachsender Markt ist. Airbus geht in einer aktuellen Studie zur zukünftigen Entwicklung des Flugverkehrs von einer Verdopplung der globalen Flugzeugflotte bis 2031 aus (Airbus 2012). Wasserdampf spielt in diesem Zusammenhang vor allem bei der Entstehung und der Lebensdauer von Kondensstreifen und kondensstreifeninduzierter Zirkusbewölkung eine wichtige Rolle. Nach Burkhardt und Kärcher (2011) können diese künstlich verursachten Zirren einen ähnlich großen wärmenden Effekt wie die CO₂ Emission des Luftverkehrs haben. Die Frage, ob ein von einem Flugzeug verursachter Kondensstreifen sofort wieder verdampft oder persistent ist, so dass er sich zu einer zirkusähnlichen Wolke entwickeln kann, hängt dabei stark von der relativen Feuchte in Bezug auf Eis in der Emissionsregion ab. Neben der Bildung von Kondensstreifen führt der Luftverkehr zu einem zusätzlichen Eintrag von Wasserdampf in die untere Stratosphäre.

Aufgrund des großen Einflusses von Wasserdampf auf Dynamik und Strahlungshaushalt der Atmosphäre ist es notwendig, die Verteilung und Transportwege von Wasserdampf möglichst genau zu kennen. Zu diesem Zweck stehen eine ganze Reihe verschiedener Messmethoden zur Verfügung, die von satellitengestützten Fernerkundungsmethoden (z. B. Milz et al. 2005) bis zu in-situ Messungen auf Ballonsonden (z. B. Vömel et al. 2002) reichen. Während die Satellitenmessungen den Vorteil haben, dass man damit globale Verteilungen über einen langen Zeitraum beobachten kann, liefern ballon- und flugzeuggetragene in-situ Messungen sehr genaue und räumlich hochaufgelöste Informationen. Sie tragen somit zu einem besseren Prozessverständnis auf kleiner Skala bei. In Kombination mit Fernerkundungsmessungen können z.B. globale Aussagen über die Verteilung von Kondensstreifenzirren gemacht werden. Letztlich sollen die Ergebnisse in globale Klimamodelle integriert werden, um deren Vorhersagegenauigkeit zu verbessern. Um diese Ziele erreichen zu können ist es notwendig, dass die einzelnen Messungen bzw. Methoden möglichst genaue Ergebnisse liefern. Aus diesem Grund wurde im SPARC Report No.2 (Stratospheric Processes And their Role in Climate) ein erster ausführlicher Vergleich verschiedener in-situ Methoden und Fernerkundungsmessungen durchgeführt (Remsberg et al. 2000). Die Angaben für die relativen Genauigkeiten der einzelnen in-situ Instrumente liegen dabei typischerweise in der Größenordnung von 10%. Dennoch sieht man in den Messungen, dass die Instrumente besonders in der kalten Tropopausenregion häufig um mehr als 25% voneinander abweichen. Diese großen Unsicherheiten beeinflussen beispielsweise das Verständnis von Eiskernung und Übersättigung in Wolken erheblich (Korolev und Isaac 2006; Peter et al. 2006). Das vorrangige Ziel bei der Messung von Wasserdampf muss also die Reduktion der tatsächlichen Unsicherheiten sein. In einem ersten Schritt wurde deshalb 2009 mit AQUAVIT eine umfassende Vergleichskampagne für ballon- und flugzeuggetragene Wasserdampfinstrumente an der Klimakammer AIDA in Karlsruhe durchgeführt (Fahey et al. 2009). Unter kontrollierten Laborbedingungen ist die Übereinstimmung der Instrumente bei dieser Kampagne deutlich besser als bei den atmosphärischen Messungen. Allerdings zeigen die etablierten Instrumente zur Wasserdampfmessung auch unter Laborbedingungen systematische Abweichungen, die teilweise größer als ihre kombinierten Unsicherheiten sind. Die großen Abweichungen beschränken sich dabei nicht nur auf sehr trockene

stratosphärische Feuchten von weniger als 10 ppmv, sondern umfassen auch den Feuchtebereich, der typisch für die obere Troposphäre ist (etwa 10 bis 150 ppmv).

Das Ziel dieser Arbeit ist deshalb, die Unsicherheiten der Wasserdampfmessungen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (*Upper Troposphere and Lower Stratosphere*, UTLS) durch die Entwicklung eines Massenspektrometers für die flugzeuggetragene Messung von Wasserdampf zu reduzieren. Die Wasserdampfmessung mit einem neuen, physikalisch unabhängigen Messprinzip soll dazu beitragen, bestehende Unsicherheiten und systematische Abweichungen zwischen verschiedenen Instrumenten besser bewerten zu können. Trotz der Größe und des Gewichts des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Instruments eignet sich die Massenspektrometrie aus mehreren Gründen um diese Fragestellung anzugehen. Mit dem Massenspektrometer können Spurengase wie z. B. HNO_3 typischerweise bereits ab Konzentrationen von wenigen hundert pptv (10^{-12} mol/mol) gemessen werden (Huey 2007; Jeßberger 2013). Die niedrigsten Wasserdampfkonzentrationen in der Stratosphäre liegen mehr als drei Größenordnungen darüber. Die Methode eignet sich also besonders gut für die Messung niedriger Wasserdampfkonzentrationen, bei denen in den bisherigen Instrumentenvergleichen die größten Abweichungen festgestellt wurden. Bei der Massenspektrometrie gibt es zudem bereits viele Erfahrungswerte zur Kalibration im Flug. Die sogenannte inflight Kalibration ist ein wesentlicher Bestandteil des in dieser Arbeit gewählten Ansatzes mit dem Ziel, die Messung durch Kalibration unter tatsächlichen Flugbedingungen zu verbessern. Dieses Konzept erlaubt sehr genaue und zeitlich hochaufgelöste Wasserdampfmessungen im kompletten Höhenbereich von der oberen Troposphäre bis in die untere Stratosphäre. Die Entwicklung fand in Kooperation mit der Gruppe von David Fahey am NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, Boulder, USA) statt, die zu ersten Mal ein Massenspektrometer für flugzeuggetragene Wasserdampfmessungen verwendet haben (Rollins et al. 2011; Thornberry et al. 2013). Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Massenspektrometer AIMS- H_2O (Atmosphärisches Ionisations-Massenspektrometer) beruht auf einem ähnlichen Prinzip, nämlich der direkten Ionisation von atmosphärischer Luft und dem anschließenden Nachweis der entstandenen Ionen mit einem Massenspektrometer. Der Aufbau des Instruments sowie die Art der Ionenerzeugung und der Nachweismethodik unterscheiden sich allerdings deutlich von dem der amerikanischen Kollegen. Ein wesentlicher Unterschied ist die Ionenquelle, die im Rahmen dieser Arbeit von mir speziell für AIMS- H_2O entwickelt wurde. Damit verbunden wird eine eigens für AIMS- H_2O entwickelte Messmethode zur Bestimmung der Wasserdampfkonzentration abgeleitet.

Meine Arbeit ist dabei wie folgt aufgebaut. Kapitel 2 beschäftigt sich mit der Bedeutung von Wasserdampf in der oberen Troposphäre und unteren der Stratosphäre, mit dem Fokus auf der Treibhauswirkung von Wasserdampf und der Entstehung von Zirren und Kondensstreifen. Dieses Kapitel dient außerdem dazu, wichtige Begriffe und die entscheidenden Messgrößen, Wasserdampfkonzentration und relative Feuchte, zu definieren. Anschließend wird ein Überblick über die etablierten Techniken zur Messung von Wasserdampf in der Atmosphäre und deren Unsicherheiten gegeben. Das dritte Kapitel befasst sich mit der Entwicklung und dem Aufbau des Massenspektrometers AIMS- H_2O , das im Zentrum dieser Arbeit steht. Nach einer Beschreibung des Funktionsprinzips und des Aufbaus des Instruments ist die Ionenquelle beschrieben, die ich für AIMS- H_2O neu entwickelt und optimiert habe. Die Kalibration und Nachweismethode des Instruments werden erläutert und die wichtigsten

Fehlerquellen diskutiert. Anschließend wird der Aufbau des Instruments für den Betrieb im Flug und die Rahmenbedingungen durch die luftfahrttechnische Zulassung vorgestellt. In Kapitel 4 werden Messungen vom ersten Einsatz von AIMS-H₂O auf dem DLR Forschungsflugzeug Falcon während der Kampagne CONCERT 2011 gezeigt. Zur Beurteilung der Qualität der Daten werden die Wasserdampfmessungen von AIMS-H₂O mit den Messungen der anderen Wasserdampfinstrumente an Bord der Falcon verglichen. Schließlich werden zwei Fallstudien vorgestellt, die zum einen im Hinblick auf die Wasserdampfmessung besonders interessant sind und zum anderen erlauben, die Leistungsfähigkeit von AIMS-H₂O auszuloten. Die erste Studie zeigt Wasserdampfmessungen in einer stratosphärischen Intrusion, bei der stratosphärische Luft mit niedrigen Wasserdampfkonzentrationen auf niedrige Höhen transportiert wurde, so dass die Luftmassen mit der Falcon gut zu erreichen waren. Anhand dieser Messung kann bewertet werden, ob das Massenspektrometer tatsächlich genaue Messungen bei sehr geringen Feuchten liefern kann. Durch einen Vergleich der Messdaten mit ECMWF (www.ecmwf.int) Modelldaten wird die Repräsentation der Feuchte im Modell bei einer solchen dynamisch komplexen Situation untersucht. Die zweite Studie bezieht sich auf die Messung der relativen Feuchte in Kondensstreifen von Verkehrsflugzeugen und in deren direkter Umgebung. Dabei kann das Massenspektrometer unter troposphärischen Feuchtebedingungen getestet werden. Die hohe Zeitauflösung des Instruments erlaubt außerdem, die Entwicklung der relativen Feuchte im Kondensstreifen im Vergleich zur Umgebung zu untersuchen. Im Ausblick werden Verbesserungsmöglichkeiten des Instruments diskutiert und die zukünftigen Pläne zur Wasserdampfmessung vorgestellt.

2 Wasserdampf in der UTLS

Wasserdampf ist das wichtigste Treibhausgas in der Atmosphäre und beeinflusst den Strahlungshaushalt der Erden sowohl direkt als auch indirekt über die Bildung von Wolken in der Troposphäre (Trenberth et al. 2007). In diesem Kapitel soll deshalb die Bedeutung von Wasserdampf in der Atmosphäre erläutert werden, wobei der Fokus auf dem Bereich der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (UTLS) liegt. Nach der Definition der UTLS Region und der Messgrößen für Wasserdampf wird auf die Verteilung und Transportwege von Wasserdampf in der Atmosphäre eingegangen. Da Wasserdampf in der UTLS Region besonders klimawirksam ist, werden hier die direkte Strahlungswirkung von Wasserdampf in der unteren Stratosphäre und die Rolle von Wasserdampf bei der Entstehung von Zirruswolken näher erläutert. Darüber hinaus wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels detaillierter auf vom Luftverkehr induzierte Bewölkung eingegangen. Dazu werden Entstehung und Klimawirkung von Kondensstreifen und kondensstreifeninduzierten Zirren erläutert. In einer Zusammenstellung von Wasserdampfmessungen aus früheren Flugzeugkampagnen wird schließlich die relative Feuchte als einer der zentralen Parameter für die Bildung und Lebensdauer von Kondensstreifen diskutiert.

2.1 Begriffsklärung

2.1.1 Definitionen von Tropopause und UTLS

Die Tropopause bezeichnet die Grenze zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre und wurde bereits Anfang des 20. Jahrhunderts zum ersten Mal beschrieben (Abmann 1902; de Bort 1902). Je nach betrachteter Fragestellung haben sich im Lauf der Zeit verschiedene Definitionen der Tropopause entwickelt. Im Wesentlichen sind das die thermische, die dynamische und die chemische Tropopause. Die Lage der Tropopause kann sich dabei, je nach Definition, in ihrer Höhe teilweise um mehrere Kilometer unterscheiden. Die Definition der thermischen Tropopause geht auf Beobachtungen zurück, dass in mittleren Breiten ab etwa 11 km Höhe keine Temperaturabnahme mit der Höhe mehr zu sehen ist. Eine gebräuchliche Art, die thermische Tropopause zu definieren, ist über die niedrigste Höhe, bei der die Temperaturabnahme mit der Höhe kleiner als 2 K km^{-1} wird. Zusätzliche Voraussetzung ist, dass die Temperaturabnahme in den 2 km darüber im Mittel ebenfalls kleiner als 2 K km^{-1} sein muss (Gettelman et al. 2011). Die thermische Tropopause beschreibt damit im Wesentlichen die Höhe, bei der sich die vertikale statische Stabilität der Luftschichtung ändert.

Diese Idee wird bei der Definition der dynamischen Tropopause erweitert. Die dynamische Tropopause ist über die potentielle Vortizität definiert. Dieser Parameter beinhaltet neben der vertikalen Stabilität zusätzlich Änderungen in der horizontalen und vertikalen Windscherung (z. B. Reed 1955). Die potentielle Vortizität ist dabei über

$$PV = -g \frac{\partial \theta}{\partial p} (\zeta_\theta + f) \quad (2.1)$$

definiert (Ertel 1942; Gettelman et al. 2011). Darin ist g die Schwerebeschleunigung. $\partial\theta/\partial p$ beschreibt die statische Stabilität der Luftschichtung, ausgedrückt über die Änderung der potentiellen Temperatur θ mit dem Druck p . ζ_θ ist die relative Vortizität, also die Wirbelstärke innerhalb eines Luftpakets auf einer Isentrope. Über den Coriolisparameter f wird die planetare Vortizität beschrieben, die aus der Rotation der Erde resultiert. Für adiabatischen, reibungsfreien Transport von Luftmassen ist die PV eine Erhaltungsgröße. Da sich die Stabilität der Luftschichtung beim Übergang von der Troposphäre in die Stratosphäre stark ändert, ist der PV -Gradient bei diesem Übergang sehr groß. Als Definition der dynamischen Tropopause wird eine Fläche mit konstanter PV verwendet, wobei es in der Literatur verschiedene Ansätze zur Bestimmung der genauen Lage der Fläche gibt (z. B. Hoerling et al. 1991; Holton et al. 1995). In dieser Arbeit wird als Definition für die dynamische Tropopause die 2 PVU -Fläche ($1 PVU = 1 \cdot 10^{-6} K m^2 kg^{-1} s^{-1}$) verwendet.

Im Gegensatz zu den beiden gezeigten Definitionen der Tropopause, die sich auf die Stabilität der Luftschichtung beziehen, beschreibt die chemische Tropopause die Grenzregion zwischen Troposphäre und Stratosphäre über eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre. Eine Möglichkeit die chemische Tropopause zu definieren nutzt den starken höhenabhängigen Anstieg der Ozonkonzentration in der Stratosphäre. Dabei kann die chemische Tropopause z.B. über den Ozongradienten (Bethan et al. 1996) oder die Korrelation zwischen Kohlenmonoxid als Indikator für die Troposphäre und Ozon als Indikator für die Stratosphäre definiert werden (Hoor et al. 2002; Zahn und Brenninkmeijer 2003). Neben Ozon als klassischem Indikator für stratosphärische Luft weist auch die Wasserdampfkonzentration einen charakteristischen Unterschied zwischen Troposphäre und Stratosphäre auf. Die Tropopause kann dabei über den starken Feuchtegradienten von einigen hundert ppmv in der oberen Troposphäre bis zu typischerweise weniger als 10 ppmv in der trockenen Stratosphäre definiert werden. Da in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf Wasserdampfmessungen liegt, steht hier der Vergleich der gemessenen Wasserdampfkonzentrationsgradienten mit der dynamischen und der chemischen Tropopause im Vordergrund.

Trotz der Tatsache, dass die Tropopause eine Art Barriere für den Luftmassenaustausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre darstellt, sind beide Atmosphärenschichten gekoppelt. In der Tropopausenregion finden eine Reihe von Mischungs- und Austauschprozessen zwischen Troposphäre und Stratosphäre statt (Holton et al. 1995; Bithell et al. 2000; Birner 2006). Diese Prozesse können einen großen Einfluss auf den Transport und die Lebensdauer klimarelevanter Gase haben. In dieser Arbeit wird die erweiterte Tropopausenregion betrachtet, die mit UTLS abgekürzt wird. UTLS steht dabei für *Upper Troposphere and Lower Stratosphere* und bezeichnet den Übergangsbereich zwischen Troposphäre und Stratosphäre. In dieser Betrachtung wird typischerweise zwischen Tropen und Extratropen unterschieden, weil die physikalischen Prozesse, die die Dynamik in diesen Regionen verursachen, sehr unterschiedlich sein können (z. B. Held 1982). Gettelman et al. (2011) definieren die UTLS als Bereich zwischen dem Subtropenjet und den Polen, der vom Boden aus in etwa 5 km unterhalb der mittleren Tropopause beginnt und bis zur 440 K Isentrope reicht (Abbildung 2.1). Die UTLS umfasst also in etwa einen Höhenbereich von 8-20 km.

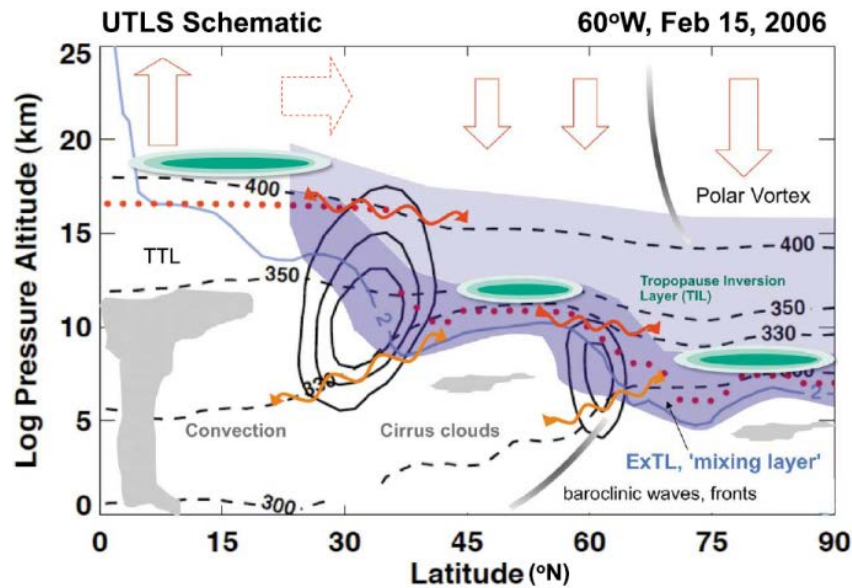


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der extratropischen UTLS Region als Vertikalprofil auf der Nordhalbkugel. Die UTLS umfasst die gesamte Region, die hier hell- und dunkelblau schattiert ist. Außerdem sind die thermische (rote Punkte) und die dynamische Tropopause (blaue Linie) bei 2 PVU eingezeichnet. Die rot gewellten Pfeile symbolisieren quasi-isentropen Luftmassenaustausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre, die orangenen Pfeile stehen für diabatische Austauschprozesse. (aus Gettelman et al. 2011)

Die UTLS Region ist aus verschiedenen Gründen besonders interessant für die physikalischen Prozesse in der Atmosphäre. Als Übergangsregion zwischen Troposphäre und Stratosphäre finden hier Austauschprozesse zwischen beiden Atmosphärenschichten statt (gewellte Pfeile in Abbildung 2.1), die deren chemische Zusammensetzung stark beeinflussen können. So kann z. B. stratosphärisches Ozon in die Troposphäre gelangen (z. B. Roelofs und Lelieveld 1997), oder umgekehrt troposphärische Luftmassen mit hohem Wasserdampfgehalt das Wasserbudget der Stratosphäre verändern (z. B. Rosenlof et al. 2001; Hurst et al. 2011). Ein weiterer Grund, warum diese Region der Atmosphäre besonders interessant ist liegt darin, dass sie aufgrund der sehr niedrigen Temperaturen an der Tropopause einen sehr starken Einfluss auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre hat (Tuck et al. 1997). Wasserdampf spielt in dieser Region also sowohl in gasförmigem Zustand als Treibhausgas, aber auch indirekt über die Bildung von Zirruswolken eine dominante Rolle. Diese Rolle wird in den Abschnitten 2.3 und 2.4 näher diskutiert.

2.1.2 Maße für Wasserdampf in der Atmosphäre

In der Atmosphärenphysik und Meteorologie gibt es verschiedene Arten, den Wasserdampfgehalt in der Atmosphäre zu quantifizieren. Je nach betrachteter Situation oder betrachtetem Prozess eignen sich die einzelnen Feuchtemaße unterschiedlich gut. Die wichtigsten Feuchtemaße werden im Folgenden definiert. Das anschaulichste Maß für die Menge an Wasserdampf in der Atmosphäre ist die sogenannte absolute Feuchte. Sie beschreibt die Masse der (gasförmigen) Wassermoleküle m_{H_2O} im Volumen V_{ges} eines Luftpakets.

$$a = \frac{m_{H_2O}}{V_{ges}} \quad (2.2)$$

Sie wird typischerweise in g/m^3 angegeben (z. B. Foken 2002). Diese Größe gibt direkt die Wassermenge an, die in einem Luftpaket enthalten ist. Die absolute Feuchte ist allerdings nur für isochore Prozesse eine Erhaltungsgröße. Deshalb ist dieses Maß für die Beschreibung der meisten atmosphärischen Prozesse eher ungeeignet.

Ähnliches gilt für die Beschreibung der Wasserdampfmenge in der Luft über den Wasserdampfpartialdruck. Diese Größe beschreibt den Druck, den der reine Wasserdampf hätte, wenn er das gleiche Volumen wie das gesamte Luftpaket ausfüllen würde. Die Summe der Partialdrücke aller Komponenten in der Luft ergibt den Gesamtdruck. Der Partialdruck hängt mit der absoluten Feuchte über

$$p_{H_2O} = a R_{H_2O} T \quad (2.3)$$

zusammen, wobei $R_{H_2O} = 461,52 J/kg K$ die spezifische Gaskonstante von Wasserdampf bezeichnet und T die Temperatur. Wie die absolute Feuchte ändert sich auch p_{H_2O} bei Kompression oder Erwärmung der Luftmasse.

Um ein Feuchtemaß zu erhalten, das nicht unmittelbar vom thermodynamischen Zustand der Umgebung abhängt, wird häufig das Wasserdampfmischungsverhältnis oder die spezifische Feuchte verwendet. Die spezifische Feuchte beschreibt die Masse des gasförmigen Wassers m_{H_2O} pro Masse an feuchter Luft m_{ges} .

$$s = \frac{m_{H_2O}}{m_{ges}} = \frac{m_{H_2O}}{m_{trockene\ Luft} + m_{H_2O}} \approx 0,622 \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{ges}} \quad (2.4)$$

Diese Größe wird meist in g/kg angegeben. Die alternative Definition des Mischungsverhältnisses ist sehr ähnlich, allerdings bezieht sich die Masse des Wassers dabei auf die Masse der trockenen Luft. Bei typischen atmosphärischen Wasserdampfkonzentrationen unterscheiden sich die beiden Größen aber kaum, da $m_{H_2O} \ll m_{ges}$. Neben diesen Feuchtemaßen wird in der Atmosphärenphysik typischerweise die spezifische Feuchte bezogen auf die Stoffmenge bzw. auf das Volumen verwendet (z. B. Seinfeld und Pandis 1998).

$$\mu =: H_2O = \frac{n_{H_2O}}{n_{ges}} = \frac{V_{H_2O}}{V_{ges}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{ges}} \quad (2.5)$$

Für typische Wasserdampfkonzentrationen in der Atmosphäre wird als SI-Einheit für diese Größe meist $\mu mol/mol$ verwendet. Gleichbedeutend hat sich in der Praxis ppmv (für *parts per million by volume*) als Notation durchgesetzt. Wenn nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit diese volumenbezogene spezifische Feuchte verwendet und als Wasserdampfkonzentration bezeichnet. Diese Größe erhält im Folgenden das Formelzeichen H_2O . Der große Vorteil bei der Verwendung der spezifischen Feuchte ist, dass sie für alle Prozesse eine Erhaltungsgröße ist, bei denen kein Teilchenaustausch mit der Umgebung stattfindet. Für die Wasserdampfmessung im Flug bedeutet das z. B., dass diese Größe auf dem Weg durch den Einlass in das Instrument konstant bleibt, d. h. es sind keine Korrekturen bezüglich Druck- oder Temperaturänderung im Einlass erforderlich.

Insbesondere bei der Betrachtung von Wolken in der Atmosphäre ist die relative Feuchte der Luft der entscheidende Parameter. Die relative Feuchte beschreibt das Gleichgewicht zwischen Wasser in der Gasphase und fester oder flüssiger Form. Sie ist definiert über das Verhältnis von Wasserdampfpartialdruck zu Sättigungsdampfdruck über Eis (i) bzw. flüssigem Wasser (l):

$$RH_{i,l} = \frac{p_{H_2O}}{p_{i,l}} \quad (2.6)$$

Da der Fokus in dieser Arbeit auf Eiswolken und Eispartikeln in Kondensstreifen liegt, wird hier nur der Sättigungsdampfdruck über Eis näher diskutiert. Der Sättigungsdampfdruck ist eine Größe, deren Verlauf in guter Näherung nur von der Temperatur abhängt. In der Literatur existieren dabei eine ganze Reihe von verschiedenen empirischen Berechnungsformeln für p_l und p_i (z. B. Goff und Gratch 1946; Sonntag 1990; Murphy und Koop 2005). Die einzelnen Formeln unterscheiden sich dabei hauptsächlich im Hinblick auf den Temperaturbereich, in dem sie gültig sind. Ein ausführlicher Vergleich der verschiedenen Berechnungsformeln des Sättigungsdampfdrucks ist bei Vömel (2011) zu finden. In dieser Arbeit wird der Sättigungsdampfdruck über Eis nach Murphy und Koop (2005) berechnet, wobei p_i in Pa und T in K angegeben ist:

$$p_i = \exp(9.550426 - 5723.265/T + 3.53068 \ln(T) - 0.00728332 T) \quad (2.7)$$

Diese Fitfunktion der numerischen Lösung der Clausius-Clapeyron-Gleichung berücksichtigt sowohl die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität, als auch die der latenten Wärme der Eissublimation. Die Gleichung (2.7) gilt für einen Temperaturbereich zwischen 111 und 273,16 K (Tripelpunkt), wobei die Funktion in diesem Bereich um weniger als 0,025% von der numerischen Lösung der Clausius-Clapeyron-Gleichung abweicht. Sie deckt also die typischen Temperaturen der in dieser Arbeit untersuchten oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre ab, die zwischen 200 und 250 K liegen.

Eine weitere Größe, die direkt mit dem Sättigungsdampfdruck verbunden ist, ist der Tau- oder Frostpunkt. $T_{\text{Tau/Frost}}$ ist als diejenige Temperatur definiert, bei der der Wasserdampfpartialdruck gleich dem Sättigungsdampfdruck ist. Für das System Eis-Wasserdampf lässt sich dann der Wasserdampfpartialdruck berechnen, wenn man $T = T_{\text{Frost}}$ in Gleichung (2.7) einsetzt. Diese Größe ist also ein weiteres Maß, mit dem man die Wasserdampfkonzentration in der Luft charakterisieren kann. Sie ist z.B. als direkte Messgröße bei der Feuchtemessung mit dem Taupunktspiegelprinzip relevant, das in dieser Arbeit als Referenzinstrument zum Einsatz kommt (siehe Abschnitt 3.4.2).

2.2 Wasserdampfverteilung und wichtige Transportmechanismen in der Atmosphäre

Die Wasserdampfkonzentration in der Atmosphäre ist räumlich sehr variabel und zudem stark von der meteorologischen Situation abhängig. Abbildung 2.2 zeigt eine ECMWF Analyse vom 21. Dezember 2010 (0 Uhr UTC). Die Konzentration variiert darin um mehr als vier Größenordnungen zwischen Bodennähe und Stratosphäre. Dadurch, dass die Wasserdampf-

verteilung zu einem festen Zeitpunkt gezeigt ist, bleibt hier die regionale Variabilität im Gegensatz zu einem klimatologischen Ansatz komplett erhalten (Kiemle et al. 2012).

Innerhalb der Atmosphäre wird Wasserdampf durch eine Vielzahl von Transportmechanismen auf sehr unterschiedlichen räumlichen Skalen transportiert und verteilt. Auf globaler Skala sind die wichtigsten die Hadley-Zirkulation und die Brewer-Dobson-Zirkulation. Die Hadley-Zirkulation ist in Abbildung 2.2 durch die schwarzen Pfeile symbolisiert. Der Druckgradient in Richtung der tropischen Tiefdruckrinne transportiert feuchte, warme Luft am Boden von den Subtropen in Richtung Äquator (Passatwinde). Durch den konvektiven Aufstieg der Luftmassen bis in die obere Troposphäre in Äquatornähe kondensiert der Wasserdampf, was zur Wolkenbildung und Niederschlag führt. Die Luft wird schließlich in der Höhe wieder in Richtung der Subtropen transportiert, wo sie absinkt und der Zyklus von neuem beginnt. Bedingt durch die sehr niedrigen Temperaturen in der tropischen oberen Troposphäre sind die Wasserdampfkonzentrationen an der höchsten Stelle der Hadley-Zirkulation sehr gering (<10 ppmv im Vergleich zu etwa 20000 ppmv am Boden in Äquatornähe), da der Großteil des Wassers auskondensiert (Fueglistaler et al. 2009). Der verbliebene Wasserdampf kann in die Stratosphäre eindringen und durch die Brewer-Dobson-Zirkulation im Zeitraum von Monaten auf verschiedenen Höhen in Richtung der Pole transportiert werden. Neben den globalen Transportmechanismen wird Wasser auch in mesoskaligen Systemen in der Größenordnung von mehreren hundert Kilometern über große Strecken transportiert. In den mittleren Breiten sind hauptsächlich zyklonale Systeme für den Wassertransport vom Ozean in Richtung der Kontinente verantwortlich. In diesen Systemen kann Wasserdampf vom Boden bis in die untere Stratosphäre transportiert werden (Vaughan und Timmis 1998; Stohl 2001). Auch auf kleinen räumlichen Skalen von wenigen Kilometern kann Wasserdampf durch lokale Konvektion innerhalb der Atmosphäre umverteilt werden. In diesen lokalen Systemen können troposphärische Luftmassen ebenso bis in die untere

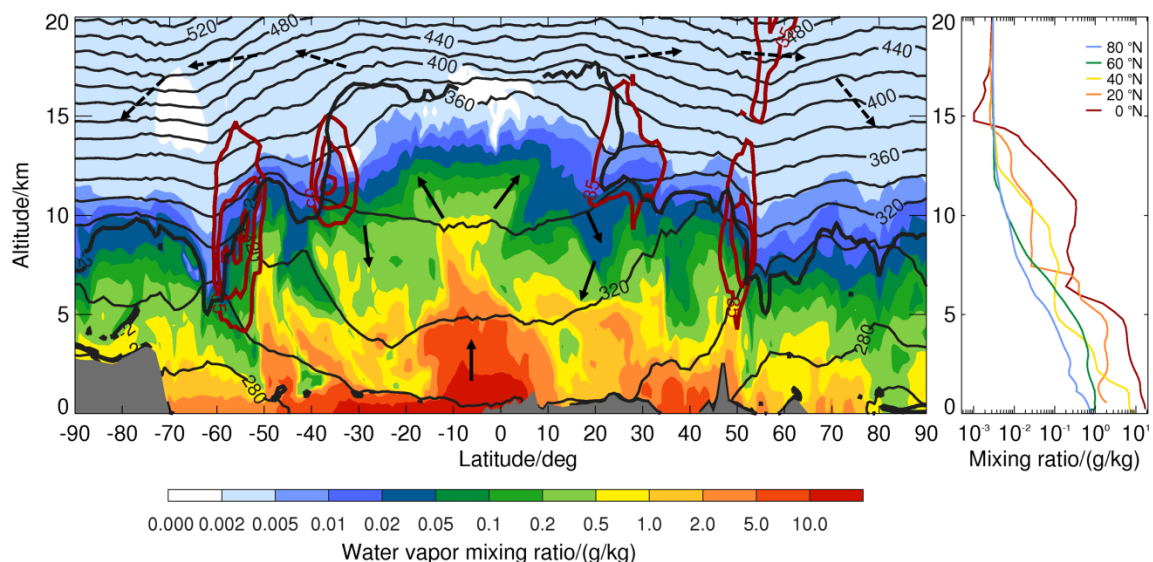


Abbildung 2.2: Links: Vertikalprofil der Wasserdampfkonzentration entlang des 11. Längengrads (Ost). Die dynamische Tropopause bei 2 PVU ist als dicke schwarze Linie eingezeichnet, die dünnen schwarzen Linien stehen für die Isentropen. Die roten Konturlinien symbolisieren die Windgeschwindigkeit senkrecht zur Zeichenebene. Als wichtige großskalige Transportmechanismen sind die Hadley-Zirkulation (schwarze Pfeile) und die Brewer-Dobson-Zirkulation (gestrichelte Pfeile) eingezeichnet. Rechts: Ausgewählte Feuchteprofile für fünf unterschiedliche Breitengrade auf der Nordhalbkugel vom Äquator bis zur Polarregion. (aus Kiemle et al. 2012)

Stratosphäre eindringen (*overshooting*) und damit das Wasserdampfbudget bis über die Troposphäre hinaus beeinflussen (de Reus et al. 2009; Fueglistaler et al. 2009). Der stratosphärische Wasserdampfhaushalt wird im Wesentlichen durch die Erzeugung von Wasserdampf im Rahmen der Oxidation von Methan bestimmt (Letexier et al. 1988). Innerhalb der Stratosphäre liegt die Bedeutung von Wasserdampf weniger in der Dynamik als vielmehr in den Strahlungseigenschaften und seinem Einfluss auf die Ozonchemie (z. B. Eyring et al. 2006).

Im Bereich der UTLS, der im Fokus dieser Arbeit liegt, variieren typische Wasserdampfkonzentrationen um mehr als zwei Größenordnungen zwischen wenigen hundert ppmv ($\approx 0,5 \text{ g/kg}$) in der oberen Troposphäre und minimalen Werten von 2 ppmv ($\approx 0,002 \text{ g/kg}$) in der unteren Stratosphäre (Lelieveld et al. 2007; Schaefer et al. 2009). In diesem Bereich der Atmosphäre findet man also eine große Variation der Feuchte, was dazu führt, dass die Mischungsprozesse die Eigenschaften der benachbarten Luftmassen stark beeinflussen können. In der oberen Troposphäre ist das Wasserdampfbudget hauptsächlich im Hinblick auf die Bildung von Zirruswolken interessant (siehe Abschnitt 2.4). In der trockeneren unteren Stratosphäre ist die relative Feuchte in der Regel deutlich zu niedrig für Kondensation. In dieser Region spielt Wasserdampf aufgrund seines Einflusses auf die Ozon- und Methanchemie (Anderson et al. 2012; Ravishankara 2012), als auch aufgrund seiner Strahlungseigenschaften eine wichtige Rolle (Solomon et al. 2010).

2.3 Wasserdampf als Treibhausgas

Wasserdampf ist das wichtigste natürliche Treibhausgas in der Atmosphäre. Nach Schmidt et al. (2010) ist gasförmiger Wasserdampf für etwa 50% des gesamten Treibhauseffekts verantwortlich. Bezieht man in diese Überlegung zusätzlich den Einfluss von Wolken mit einem Beitrag von etwa 25% mit ein, werden bis zu 75% des Treibhauseffekts direkt oder mittelbar durch den Wasserdampf in der Atmosphäre bestimmt. Der Grund für die hohe Empfindlichkeit des Strahlungshaushalts auf den Wasserdampfgehalt in der Atmosphäre ist in Abbildung 2.3 erkennbar (Bergmann und Schaefer 2001). Im oberen Teil der Abbildung ist die spektrale Leistungsdichte zweier schwarzer Strahler in Abhängigkeit der Wellenlänge zu sehen. Das Spektrum mit einer mittleren Temperatur von 5788 K steht für das Strahlungsspektrum der Sonne, das mit 255 K stellt das der Erde dar. Die Absorptionseigenschaften der Atmosphäre in diesem Wellenlängenbereich sind in den unteren beiden Grafiken dargestellt. In der Mitte ist die Absorption durch die Atmosphäre in 11 km Höhe gezeigt, im unteren Teil der Abbildung ist das Absorptionsspektrum an der Erdoberfläche zu sehen. Unterhalb der Abbildung sind die Komponenten der Atmosphäre gezeigt, die für die Absorption in bestimmten Wellenlängen verantwortlich sind. Bei kurzen Wellenlängen (UV-Strahlung) sieht man, dass hauptsächlich molekularer Sauerstoff und Ozon zur Absorption beitragen. Das führt dazu, dass Licht mit Wellenlängen $< 300 \text{ nm}$ von der oberen Atmosphäre bereits fast vollständig absorbiert wird. Im Bereich zwischen $0,5$ und $15 \mu\text{m}$ gibt es eine Reihe verschieden breiter Absorptionsbanden, die im Wesentlichen durch Anregung von Schwingungsmoden der Treibhausgase H_2O (graue Bereiche), CO_2 und CH_4 verursacht werden. Bei Wellenlängen $> 15 \mu\text{m}$ wird die Absorption durch die Anregung von Rotationsmoden des Wasserdampfmoleküls hervorgerufen. Das in Abbildung 2.3 angedeutete

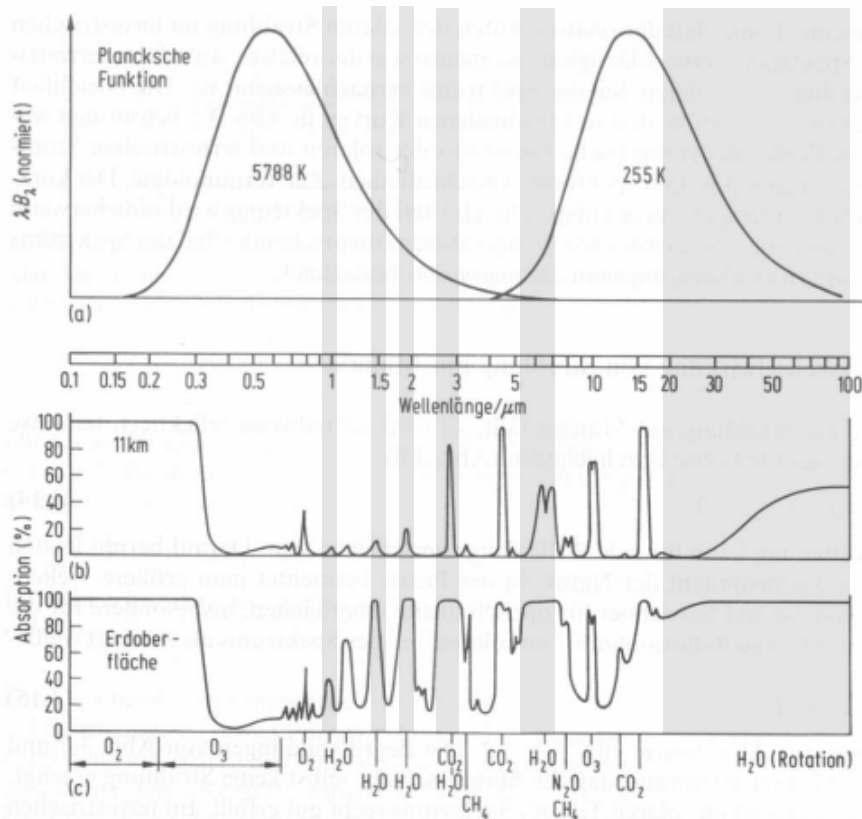


Abbildung 2.3: Oben: Spektrale Leistungsdichte zweier schwarzer Strahler bei 5788 K (Sonne) und 255 K (Erde) in Abhängigkeit der Wellenlänge. Mitte: Spektrale Absorption der Erdatmosphäre auf 11 km Höhe. Unten: Spektrale Absorption der Erdatmosphäre auf der Erdoberfläche. Die grau hinterlegten Bereiche markieren die wichtigsten Absorptionsbanden des Wasserdampfmoleküls. (aus Bergmann und Schaefer 2001)

breite Rotationsband zwischen 20 und 100 μm besteht dabei eigentlich aus sehr vielen, dicht aneinander liegenden Rotationslinien (Ramanathan und Inamdar 2006). Die teilweise Überlappung des terrestrischen Spektrums (oben) mit den Absorptionsbanden im langwelligen Bereich führt dazu, dass die von der Erdoberfläche emittierte Infrarotstrahlung zu einem bedeutenden Teil nicht wieder in den Weltraum abgestrahlt wird, sondern in der Atmosphäre verbleibt. Verglichen mit einer Atmosphäre ohne Treibhausgase resultiert daraus eine Erhöhung der Temperatur an der Erdoberfläche, die als Treibhauseffekt bezeichnet wird (z. B. Raval und Ramanathan 1989). Als Maßstab für den Einfluss von Treibhausgasen oder anderen klimarelevanten Faktoren auf das Klima wird typischerweise der Strahlungsantrieb (*radiative forcing*, RF) verwendet. Der Strahlungsantrieb ist als Energieflussdichte durch die Tropopause in Richtung Erdoberfläche definiert und wird in W/m^2 angegeben (Forster et al. 2007 und Referenzen darin). Bei einem positiven Strahlungsantrieb wird der Troposphäre mehr Energie zugeführt als wieder abgestrahlt wird, sie erwärmt sich damit. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein neues Strahlungsgleichgewicht mit einer höheren Temperatur ein. Im einfachsten Fall ist die Änderung der mittleren Oberflächentemperatur mit dem Strahlungsantrieb RF über eine lineare Beziehung gekoppelt.

$$\Delta T_S = \lambda \cdot RF \quad (2.8)$$

Der Parameter λ wird darin als Klimasensitivität bezeichnet. Mit diesem Konzept kann der Einfluss verschiedener Faktoren auf das Klima vereinfacht dargestellt werden. In der Realität

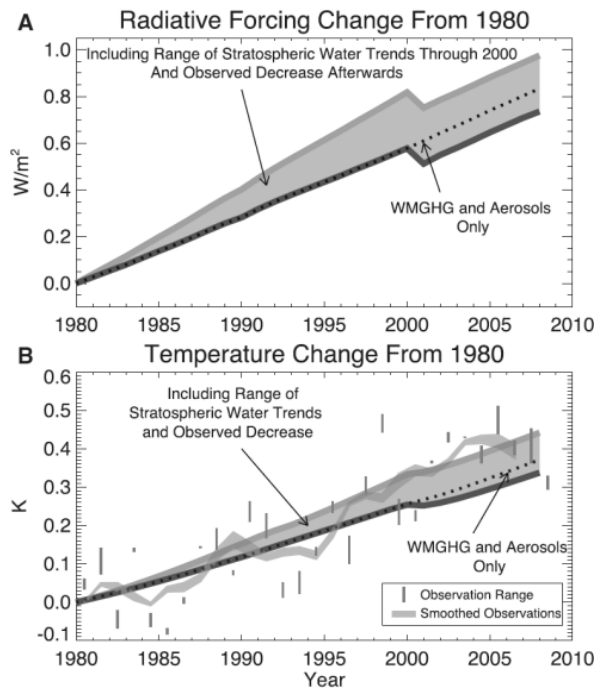


Abbildung 2.4: Oben: Änderung des Strahlungsantriebs seit 1980 unter Berücksichtigung der beobachteten Änderungen der stratosphärischen Wasserdampfkonzentration inklusive des Rückgangs um das Jahr 2000. In der unteren Kurve ist der Wasserdampftrend nicht berücksichtigt, wohl aber der Rückgang um 2000. Die schwarz gepunktete Linie zeigt die Änderung des Strahlungsantriebs wenn man nur den Einfluss der langlebigen Treibhausgase (WMGHG) und der Aerosole berücksichtigt. Unten: Berechnete Temperaturänderungen an der Erdoberfläche im Vergleich mit Beobachtungen. (aus Solomon et al. 2010)

ist der Parameter λ eine komplexe Funktion verschiedenster Einflussgrößen, in der auch Rückkopplungsmechanismen wie z. B. die Wasserdampfrückkopplung berücksichtigt werden müssen.

Als Beispiel dafür, wie Änderungen der Wasserdampfkonzentration die Strahlungsbilanz der Atmosphäre beeinflussen können, sind in Abbildung 2.4 Ergebnisse von Strahlungstransportrechnungen von Solomon et al. (2010) gezeigt. Diesen Rechnungen liegen Wasserdampfmessungen in der Stratosphäre zwischen 1980 und 2010 mit Ballonsonden (Oltmans et al. 2000; Hurst et al. 2011) und per Satellit (Lambert et al. 2007) zugrunde. Die Messungen deuten auf einen Anstieg der Wasserdampfkonzentration in der unteren Stratosphäre in der Größenordnung von etwa 0,5 ppmv/Dekade bei absoluten Konzentrationen zwischen 3 und 6 ppmv hin. Der kontinuierliche Anstieg ist dabei von einem Rückgang um etwa 0,4 ppmv um das Jahr 2000 überlagert. Die obere Grafik in Abbildung 2.4 zeigt den Einfluss des beobachteten Wasserdampftrends auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre, ausgedrückt durch die Änderung des Strahlungsantriebs relativ zum Jahr 1980. Darin sind drei verschiedene Szenarien gezeigt. Die schwarz gepunktete Linie steht für die Änderung des Strahlungsantriebs, der alleine durch langlebige Treibhausgase (*well-mixed greenhouse gases*, WMGHG) wie CO_2 und Aerosole verursacht wird. Für die rote Linie wurde bei der Berechnung von RF zusätzlich der Rückgang des stratosphärischen Wasserdampfs um das Jahr 2000 berücksichtigt. Die blaue Linie schließt außerdem den Wasserdampftrend von 0,5 ppmv/Dekade ein. Die Rechnungen zeigen, dass der Strahlungsantrieb mit dem Trend der Wasserdampfkonzentration korreliert ist. Vergleicht man das Szenario ohne den langjährigen Wasserdampftrend (rot) mit der blauen Kurve, sieht man, dass der Trend der

Wasserdampfkonzentration fast 25% der gesamten Änderung des Strahlungsantriebs ausmacht. Die untere Grafik in Abbildung 2.4 zeigt die aus dieser Änderung des Strahlungsantriebs resultierende Temperaturänderung an der Erdoberfläche. In grün sind in dieser Grafik zusätzlich gemessene Temperaturänderungen dargestellt, die einen ähnlichen Trend wie das Modell zeigen. Diese Ergebnisse zeigen, dass schon relativ kleine Änderungen der Wasserdampfkonzentration in der Stratosphäre ausreichen, um die Strahlungsbilanz und damit letztlich die Oberflächentemperatur signifikant zu verändern. Im Hinblick auf diese hohe Sensitivität des Klimas auf den Wasserdampfgehalt in der Stratosphäre ist es deshalb wichtig, die dort herrschenden niedrigen Wasserdampfkonzentrationen sehr genau zu kennen. Die genaue Messung von Wasserdampfkonzentrationen im Bereich von wenigen ppmv ist somit eines der Hauptziele dieser Arbeit, das mit dem Aufbau und der Entwicklung des Wasserdampf-Massenspektrometers erreicht werden soll.

2.4 Zirruswolken und Kondensstreifen

In der oberen Troposphäre ist die Wasserdampfkonzentration ein entscheidender Parameter bei der Bildung von Eiswolken (Zirren). In diesem Abschnitt wird deshalb zunächst auf die Rolle von Wasserdampf bei der Entstehung und der globalen Verteilung von Zirrusbewölkung eingegangen. Wie der gasförmige Wasserdampf haben Zirren einen großen Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre, wenngleich die Quantifizierung der Strahlungswirkung von Zirren deutlich komplexer ist. Einer der wesentlichen Schwerpunkte dieser Arbeit ist die Untersuchung der relativen Feuchte in Wolken, die durch den Flugverkehr induziert werden, also Kondensstreifen und Kondensstreifenzirren. Deren Entstehung und Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre wird in Abschnitt 2.4.3 diskutiert.

2.4.1 Entstehung und globale Verteilung von Zirren

Zirren sind reine Eiswolken, die in der oberen Troposphäre in Höhen zwischen 7 und 15 km auftreten und aus Eispartikeln mit Größen zwischen $<10\mu\text{m}$ und mehreren tausend μm bestehen (Sassen et al. 2008; Baran 2009; Frey et al. 2011). Bei der Bildung von Zirruswolken wird typischerweise zwischen zwei unterschiedlichen Mechanismen unterschieden, nämlich der homogenen und der heterogenen Nukleation (z. B. Gierens 2003). Bei der homogenen Nukleation bilden die Wassermoleküle aufgrund von Dichteschwankungen und statistischen Stoßprozessen kleine Cluster, die im zeitlichen Verlauf weitere Wassermoleküle aufnehmen oder abgeben können. Um stabile Cluster zu erhalten muss eine kritische Größe überschritten werden, die durch eine minimale Anzahl i_{min} von Wassermolekülen ausgedrückt werden kann (Kelvin-Effekt). Diese Mindestanzahl ist nach Seinfeld und Pandis (1998) über den Zusammenhang

$$i_{min} = \frac{32\pi}{3} \frac{v^2 \sigma^3}{(kT)^3 (\ln RH)^3} \quad (2.9)$$

Gegeben und abhängig vom Volumen pro Molekül v , der Oberflächenspannung σ , der Temperatur T und der relativen Feuchte RH . Die Abhängigkeit von der dritten Potenz des Logarithmus der relativen Feuchte zeigt, dass die Luft deutlich übersättigt sein muss, so dass

statistisch gebildete Cluster in größerer Anzahl die kritische Größe überschreiten. Für die Bildung von Zirren beobachtet man eine kritische relative Feuchte, bei der Partikel durch homogene Nukleation gebildet werden können. Die linke Grafik in Abbildung 2.5 zeigt den von Khvorostyanov und Curry (2009) berechneten Temperaturverlauf der kritischen relativen Feuchte über Eis für zwei verschiedene homogene Nukleationsraten, verglichen mit Werten von Sassen und Dodd (1989) (Kreuze), Bertram et al. (2000) (Sterne), Koop et al. (2000) (Dreiecke) und Kärcher und Lohmann (2002) (offene Kreise). Die typischen Temperaturen, bei denen in mittleren Breiten Zirren in der oberen Troposphäre entstehen, liegen etwa bei -50°C (z. B. Heymsfield und Miloshevich 1995). Das bedeutet, die für homogene Nukleation benötigte relative Feuchte über Eis liegt in etwa zwischen 145 und 155%.

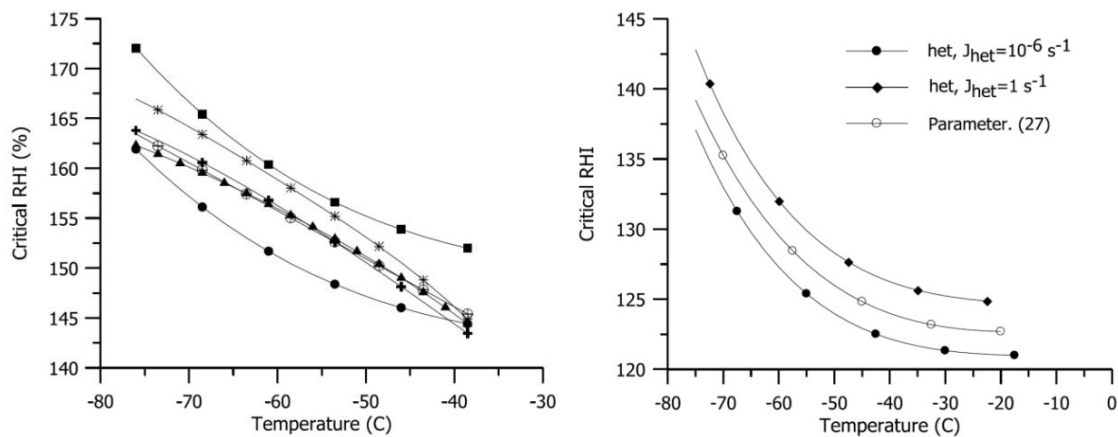


Abbildung 2.5: Kritische relative Feuchten über Eis für homogenen Nukleation (links) und heterogene Nukleation (rechts). In beiden Grafiken sind die kritischen Feuchten für die homogene Nukleationsrate $J_{hom} \cdot V$ und die heterogenen Nukleationsrate J_{het} von 10^{-6} s^{-1} (unterste Kurven, ausgefüllte Kreise) und 1 s^{-1} (oberste Kurven, Quadrate bzw. Rauten) angegeben. Links ist außerdem ein Vergleich mit Literaturwerten gezeigt. (aus Khvorostyanov und Curry 2009)

Für heterogene Nukleation, also der Anlagerung von Wasser auf bereits vorhandenen Partikeln, hauptsächlich Mineralstaub und metallische Partikel (z. B. Cziczo et al. 2013), ist die kritische relative Feuchte für ähnliche Nukleationsraten bereits bei einer deutlich geringeren Übersättigung bezüglich Eis zwischen 120 und 130% erreicht (Abbildung 2.5 rechts). Entgegen der intuitiven Vorstellung, dass in diesem Fall bereits beliebig kleine Übersättigungen zur Anlagerung von Wasser an dem Partikel ausreichen, zeigen eine Reihe von theoretischen (z. B. Kärcher und Lohmann 2003) und experimentellen Studien (Möhler et al. 2006), dass auch für diesen Mechanismus eine gewisse kritische relative Feuchte überschritten sein muss.

In der Realität können homogene und heterogene Nukleation nicht strikt getrennt voneinander betrachtet werden. Der Bildungsmechanismus der Eispartikel hängt nicht nur davon ab, ob heterogene Eiskeime vorhanden sind, sondern beispielsweise auch von der Dynamik der Luftmassen und der Konzentration der Eiskeime (z.B. Spichtinger und Cziczo 2010). Abbildung 2.6 von Kärcher et al. (2006) zeigt das Zusammenspiel von homogener und heterogener Nukleation. In dieser Grafik ist die Anzahlkonzentration der Eispartikel als Funktion der vertikalen Geschwindigkeit angegeben, die als Parametrisierung der Abkühlrate verwendet wird. Neben der rein homogenen Nukleation ohne heterogene Eiskeime (graue Linie) sind die Eispartikelkonzentrationen für drei verschiedene Konzentrationen von heterogenen Eiskeimen berechnet. Sind heterogene Eiskeime vorhanden, bildet sich ein für

jede Konzentration charakteristisches Plateau aus, auf dem die Anzahlkonzentration der Eispartikel unabhängig von der Vertikalgeschwindigkeit ist und deutlich unterhalb der homogenen Kurve liegt. Dieses Plateau wird dadurch verursacht, dass die für die Nukleation weiterer Eispartikel benötigte Übersättigung durch die heterogen gebildeten Eispartikel abgebaut wird. Unterhalb der jeweiligen Plateaus, also bei kleineren Vertikalgeschwindigkeiten, ist die Kühlrate zu gering als dass alle heterogenen Eiskeime gefrieren. Die Anzahlkonzentration der Eispartikel ist in diesem Bereich etwas höher, als bei reiner homogener Nukleation, was daran liegt, dass die kritische relative Feuchte für heterogene Nukleation niedriger ist. Für große Vertikalgeschwindigkeiten (rechts der Plateaus) setzt wieder homogene Nukleation ein, allerdings ist n_i durch die teilweise abgebaute Übersättigung niedriger als bei rein homogener Nukleation. Erst für sehr große Vertikalgeschwindigkeiten nähert sich die Anzahlkonzentration der Eispartikel der homogenen Nukleation.

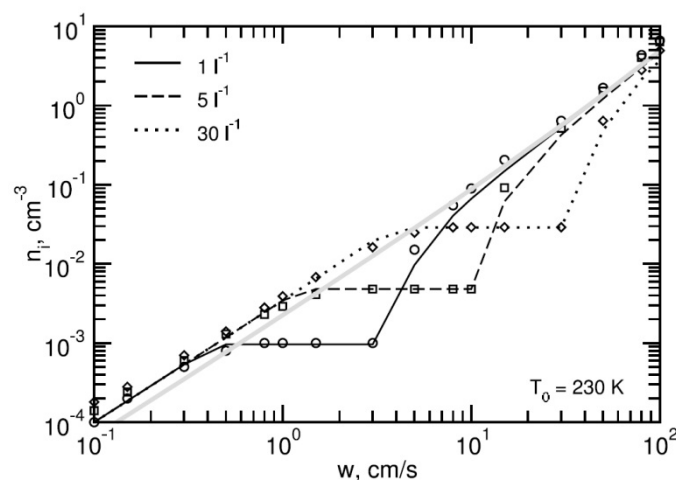


Abbildung 2.6: Modellierte Anzahlkonzentration der Eispartikel in einer jungen Zirkuswolke in Abhängigkeit der Vertikalgeschwindigkeit. Die graue Linie symbolisiert reine homogene Nukleation. Die durchgezogene, die gestrichelte und die gepunktete Kurve wurde mit verschiedenen Anzahlkonzentrationen von heterogenen Eiskeimen berechnet, wobei angenommen wurde, dass das heterogene Gefrieren bei etwa $RH_i = 130\%$ einsetzt. (aus Kärcher et al. 2006)

Innerhalb einer Zirkuswolke wird die bei der Bildung herrschende Übersättigung durch Anlagerung der Wasserdampfmoleküle auf den Oberflächen der Eispartikel in Richtung Sättigung reduziert (Haag et al. 2003; Korolev und Mazin 2003). Typische Zeitskalen, in denen die relative Feuchte in Eiswolken auf etwa 100% reduziert ist, liegen in der Größenordnung von einer halben bis drei Stunden (Khvorostyanov und Sassen 1998), können aber auch deutlich länger sein (Bogdan und Molina 2009). In Abbildung 2.7 sind berechnete Relaxationszeiten der relativen Feuchte in Abhängigkeit des Produkts der Anzahlkonzentration und des mittleren Radius der Eispartikel gezeigt (Korolev und Mazin 2003). Dieses Produkt dient als Parameter für die gesamte Oberfläche der Eispartikel. Die verschiedenen Kurven stehen ähnlich wie in Abbildung 2.6 für unterschiedliche vertikale Geschwindigkeiten. Wie zu erwarten sinkt die Relaxationszeit mit steigendem $N_i \bar{r}_i$ und mit steigender aufwärts gerichteter Geschwindigkeit bzw. Kühlrate. Der grau hinterlegte Bereich steht dabei für Bedingungen, wie man sie typischerweise in natürlichen Zirren vorfindet. Die hier berechneten Relaxationszeiten liegen zwischen etwa 30 s und drei Stunden, die Größenordnung ist also konsistent mit (Khvorostyanov und Sassen 1998).

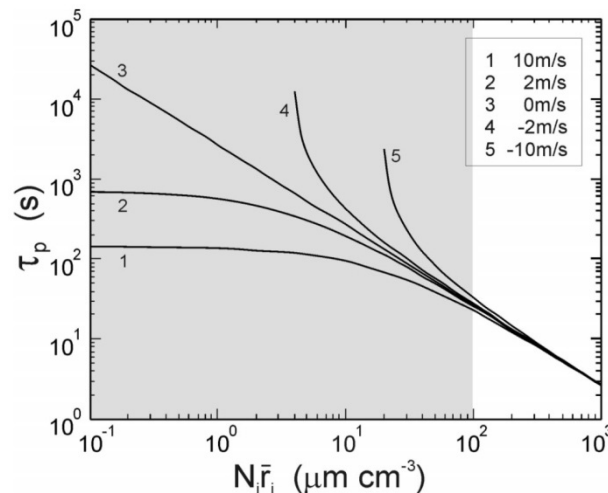


Abbildung 2.7: Relaxationszeit von RHi in Abhängigkeit des Produkts aus Anzahlkonzentration und mittlerem Radius der Eispartikel. Die verschiedenen Kurven stehen für unterschiedliche vertikale Geschwindigkeiten, für die Rechnung wurde $T = -10^\circ\text{C}$ und $p = 680\text{ mbar}$ gesetzt. Der grau hinterlegte Bereich markiert typische Bedingungen für natürliche Zirren. (aus Korolev und Mazin 2003)

In Messungen kann man in Zirren auch Regionen beobachten, die teils deutlich bezüglich Eis übersättigt sind (z. B. Spichtinger et al. 2004; Krämer et al. 2009). Gao et al. (2004) haben in sehr kalten ($T < 202\text{ K}$) Zirren sogar stabile Übersättigungen von etwa 130% RHi gemessen und diese auf einen höheren Sättigungsdampfdruck über Eispartikeln mit HNO_3 Kontamination auf der Oberfläche zurückgeführt. In wärmeren Zirren wurden von Ovarlez et al. (2002) RHi Verteilungen in Zirren gemessen, die etwa um 100% liegen, wobei sich die Form der Verteilung abhängig von der Temperatur ändert. Bei niedrigen Temperaturen ($T < 233\text{ K}$) ist die Häufigkeit der übersättigten Bereiche innerhalb der Zirren leicht erhöht. Messungen von Kübbeler et al. (2011) zeigen dagegen, dass dünne Zirren auch in leicht untersättigten Gebieten bei Temperaturen zwischen 210 und 225 K über einen längeren Zeitraum existieren können.

Als wesentliche Bildungsmechanismen für Zirren in der oberen Troposphäre gelten in den mittleren Breiten vor allem die Entstehung von Zirren im Rahmen von Frontal- oder Tiefdrucksystemen (synoptische Zirren). In den Tropen ist hauptsächlich die Injektion feuchter Luftmassen in die obere Troposphäre durch starke Konvektion für die Zirrenentstehung verantwortlich. Auch orografisch bedingtes Aufsteigen von Luftmassen in der Nähe von Gebirgen kann zu Zirrenbildung führen (Sassen und Comstock 2001). Darüber hinaus können durch den Luftverkehr sogenannte Kondensstreifenzirren induziert werden (siehe Abschnitt 2.4.3). Um eine mittlere globale Bedeckung mit Zirren abzuschätzen, haben Sassen et al. (2008) eine Kombination von satellitengestützten Radar- (CloudSat) und Lidarmessungen (CALIPSO) verwendet (Abbildung 2.8).

Diese Abbildung zeigt, dass die über ein Jahr gemittelte relative Häufigkeit des Auftretens von Zirren regional sehr unterschiedlich verteilt ist und zwischen 0 und etwa 0,6 schwankt. Die Auflösung der Grafik beträgt hier $5^\circ \times 5^\circ$ und umfasst einen Breitenbereich von -85° bis $+85^\circ$. Die aus diesen Daten abgeschätzte global gemittelte Häufigkeit von Zirren liegt bei 16,7%. In dieser Arbeit ist allerdings keine Detektionsgrenze für die optische Tiefe angegeben. Der Bedeckungsgrad unter Berücksichtigung sehr dünner Zirren ist also

möglicherweise größer. Die mit Abstand größte Häufigkeit findet sich dabei im Bereich der Tropen, wo Zirren in der Ausflussregion starker Konvektion in der Nähe der innertropischen Konvergenzzone entstehen. Die niedrigsten Werte finden sich in den Regionen in Polnähe und in Wüstenbereichen. Am häufigsten kommen Zirren in der Region von der Tropopause bis etwa 2 bis 4 km darunter vor. Betrachtet man zusätzlich die Jahreszeitabhängigkeit der Zirrenverteilung, kann man darin Effekte wie die jahreszeitliche Verschiebung der innertropischen Konvergenzzone und den Monsun wiedererkennen (Sassen et al. 2008).

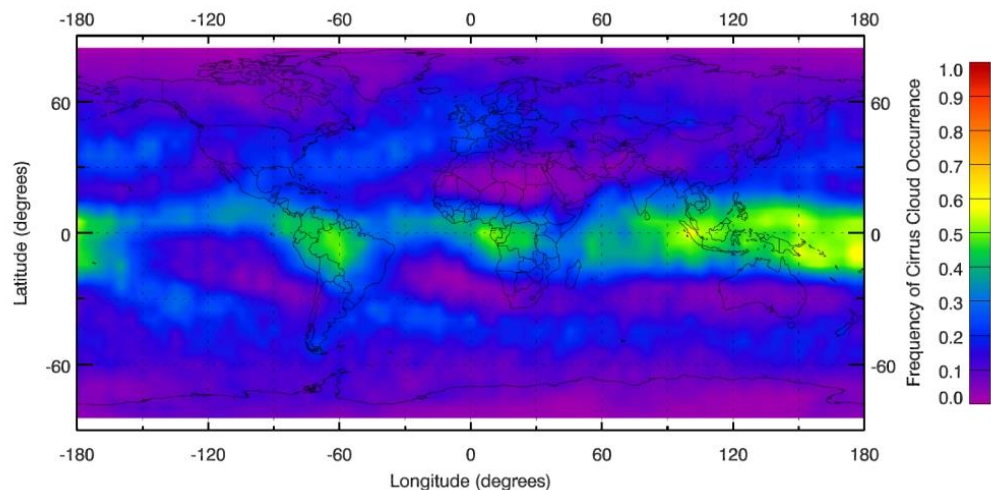


Abbildung 2.8: Globale relative Häufigkeitsverteilung von Zirrusbewölkung. Für die Identifikation der Zirren wurde eine Kombination aus CloudSat und CALIPSO verwendet. Die Häufigkeiten sind über den Zeitraum von Juni 2006 bis Juni 2007 gemittelt und umfassen sowohl Messungen am Tag als auch in der Nacht. (aus Sassen et al. 2008)

2.4.2 Einfluss von Zirren auf den Strahlungshaushalt

Zirruswolken können die solare und die infrarote Strahlung von der Erdoberfläche reflektieren und absorbieren. Sie haben damit einen großen Einfluss auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre (z. B. Liou 1986; Fu und Liou 1993; Lynch 1996; Yang et al. 2010; Yang et al. 2012). Im Gegensatz zu dem Strahlungsantrieb durch gasförmigen Wasserdampf in der Stratosphäre, ist die Strahlungswirkung von Zirren allerdings regional sehr variabel (Min et al. 2010). Im Unterschied zu flüssigen Wolken oder Mischphasenwolken in tieferen Höhen liefern Zirren in den meisten Fällen einen positiven Beitrag zum Strahlungsantrieb, wirken also wärmend (z. B. Chen et al. 2000). In Abbildung 2.9 sind typische optische Tiefen von Zirren mit unterschiedlicher Entstehungsgeschichte (links) und die Strahlungswirkung der Zirren in Abhängigkeit der optischen Tiefe (rechts) dargestellt. Die Strahlungswirkung wird dabei von zwei wesentlichen Mechanismen bestimmt. Zum einen reflektieren und absorbieren Zirren einen Teil der einfallenden solaren Strahlung. Dieser Beitrag im kurzwelligen Bereich führt zu einem negativen Strahlungsantrieb durch eine Erhöhung der Albedo (F_S in Abbildung 2.9 rechts). Dem entgegen steht der Strahlungseffekt im langwelligen Bereich. Die Zirruswolken reflektieren sowohl Teile der thermischen Strahlung von der Erdoberfläche als auch aus der unteren und mittleren Troposphäre. Zudem emittieren die Wolken thermische Strahlung entsprechend ihrer eigenen Temperatur (Liou 1986). Der langwellige Anteil führt zu einem positiven Strahlungsantrieb und damit zu einer Erwärmung der Atmosphäre (F_L in

Abbildung 2.9 rechts). Aus der Summe der beiden Anteile ergibt sich schließlich der gesamte Strahlungsantrieb der Zirruswolken.

Verglichen mit flüssigen Wassertropfchen, deren Streueigenschaften über die Mie-Theorie beschrieben werden können, ist die Berechnung der Strahlungseigenschaften von Zirren aufgrund der sehr heterogenen Geometrie der Eisteilchen deutlich komplexer (Liou 1986). Die Strahlungswirkung von Zirren hängt von einer Reihe von Parametern wie der Partikelform, Temperatur, Höhe und insbesondere der optischen Tiefe der Wolke ab. Die optische Tiefe τ ist über das Integral des Extinktionskoeffizienten β_e über die Höhe vom unteren bis zum oberen Rand der Wolke definiert (Seinfeld und Pandis 1998):

$$\tau = \int_{h_{bot}}^{h_{top}} \beta_e dh \quad (2.10)$$

β_e setzt sich dabei aus der Summe des Streukoeffizienten β_s und des Absorptionskoeffizienten β_a zusammen. Die optische Tiefe beschreibt, wie stark Licht durch die Wolke abgeschwächt wird. Da die Koeffizienten von Streuung und Absorption von der Wellenlänge des Lichts abhängen, ist auch τ prinzipiell wellenlängenabhängig.

Sassen und Comstock (2001) haben Lidar- und Radiometermessungen zur Erstellung einer Zirren-Klimatologie verwendet, aus der die Verteilung der optischen Tiefe für Zirren mit unterschiedlicher Entstehungsgeschichte abgeleitet werden kann (links in Abbildung 2.9). Typische Werte liegen dabei etwa zwischen 0 und 3, wobei die Verteilungen sich untereinander deutlich unterscheiden. In mittleren Breiten (*Midlatitude*) sind demnach dünne Zirren häufiger als in tropischen Regionen, wo sich Zirren an der Oberkante von starken konvektiven Systemen (*Anvil*) bilden. Die Mittelwerte liegen dabei bei etwa 0,75 für Zirren in mittleren Breiten und 0,95 für tropische Zirren.

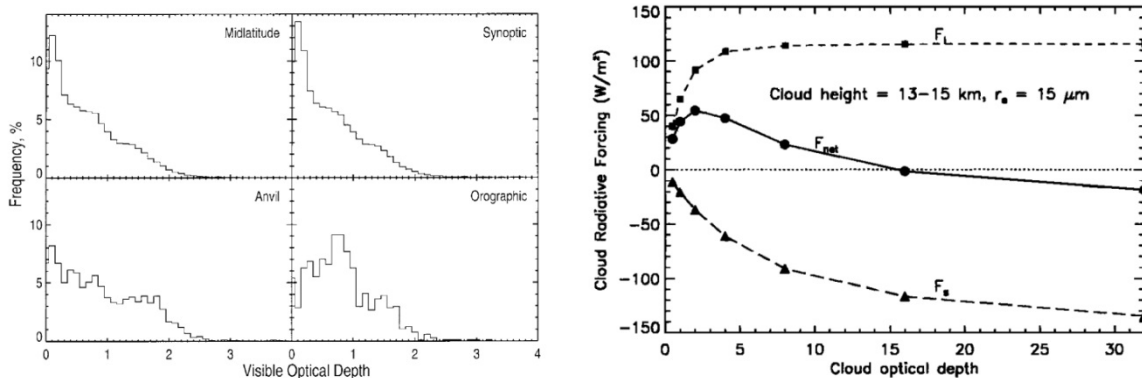


Abbildung 2.9: Links: Klimatologie der Verteilung der optischen Tiefe für Zirren, die über verschiedene Bildungsmechanismen entstanden sind. (aus Sassen und Comstock 2001) Rechts: Strahlungsantrieb, der durch eine 2 km dicke Zirruswolke mit einem effektiven Partikelradius von $15 \mu m$ in Abhängigkeit der optischen Tiefe verursacht wird. Der Nettoantrieb besteht aus einem kühlenden kurzwelligen und einem wärmenden langwelligen Anteil. (aus Jensen et al. 1994)

Auf der rechten Seite in Abbildung 2.9 ist der Strahlungsantrieb einer tropischen Zirruswolke, aufgeteilt in einen kurzwelligen Anteil (Dreiecke), einen langwelligen Anteil (Quadrate) und in den Gesamtantrieb (Kreise) einer Höhe von 13 bis 15 km und einem effektiven Partikelradius von $15 \mu m$ in Abhängigkeit der optischen Tiefe gezeigt. Der langwellige Anteil des Strahlungsspektrums steigt relativ schnell mit der optischen Tiefe an, schon bei einem Wert von 5 ist der Zirrus für infrarote Strahlung quasi undurchsichtig. Der Betrag des

negativen Strahlungsantriebs durch den kurzwelligen Anteil steigt dagegen eher langsam mit steigender optischer Tiefe. Netto erhält man damit einen positiven Strahlungsantrieb für optische Tiefen bis etwa 15. Bei größeren Werten von τ wird der Strahlungsantrieb aufgrund der hohen Reflektion der solaren Strahlung negativ. Für typische optische Tiefen <5 bewirken Zirren also einen positiven Strahlungsantrieb, der mit mehreren zehn W/m^2 lokal sehr große Werte annehmen kann. Eine Änderung in der Zirrusbewölkung in einem sich erwärmenden Klima kann den Strahlungshaushalt der Atmosphäre also im Sinne eines Rückkopplungsparameters stark beeinflussen.

2.4.3 Entstehung und Klimawirkung von Kondensstreifen

Durch den Flugverkehr greift der Mensch direkt in die Bildung von Eiswolken in der oberen Troposphäre ein. Im Abgasstrahl von Flugzeugen können sich Kondensstreifen bilden, wenn sich die warme, feuchte Luft des Abgases mit der kalten Umgebungsluft vermischt (Schumann 1996). Wird in dieser Mischung Sättigung relativ zu flüssigem Wasser erreicht, kann das Wasser auf Rußteilchen und Sulfataerosol des Abgasstrahls kondensieren und flüssige Tröpfchen bilden (Jensen et al. 1998), die im weiteren Verlauf der Abkühlung gefrieren. Die wesentlichen Parameter, die die Bildung von Kondensstreifen bestimmen, sind die Temperatur, die relative Feuchte der Umgebungsluft und der Betriebszustand des Flugzeugtriebwerks. Ob in einer spezifischen meteorologischen Situation ein Kondensstreifen entsteht, kann über das Schmidt-Appleman Kriterium bestimmt werden (Schmidt 1941; Appleman 1953). Die grundsätzliche Fragestellung dabei ist, ob die isobaren Mischungslinien des Flugzeugabgases die Kurve des Sättigungsdampfdrucks in Bezug auf flüssiges Wasser schneiden. Entscheidend ist also, ob die Luft zu irgendeinem Zeitpunkt der Abkühlung und Vermischung Sättigung bezüglich Wasser erreicht. In Abbildung 2.10 sind beispielhaft zwei Mischungslinien (gestrichelt) für Umgebungstemperaturen T_E und T_C bei den Umgebungsfeuchten $p_{H_2O_C}$ und $p_{H_2O_E}$ zusammen mit der Sättigungsdampfdruckkurve über flüssigem Wasser (durchgezogene Linie) gezeigt. Relative Feuchte und Temperatur der Umgebung bestimmen also die Lage der Endpunkte E und C des Mischungsprozesses. Die Steigung der Mischungslinie wird durch die Triebwerkscharakteristik bestimmt, in die der Wasser-Emissionsindex, die Verbrennungswärme und der Wirkungsgrad des Triebwerks eingehen (Schumann 1996).

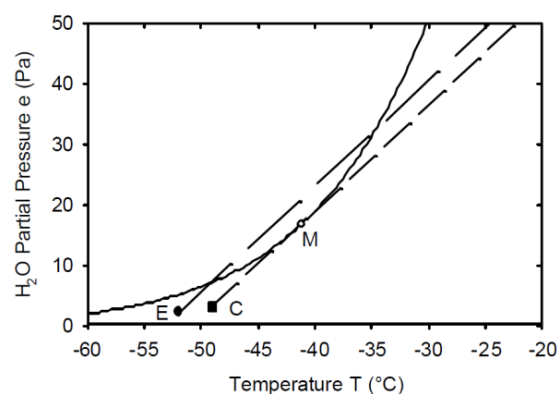


Abbildung 2.10: Isobare Mischungslinien eines Flugzeugabgasstrahls für zwei unterschiedliche meteorologische Umgebungsbedingungen E und C (gestrichelt). Die durchgezogene Linie ist der Sättigungsdampfdruck über flüssigem Wasser. Für die Situation C sind Temperatur und Feuchte der Umgebung gerade so groß, dass ein Kondensstreifen entstehen kann. (aus Schumann 2005)

Bei den beiden hier gezeigten meteorologischen Situationen *E* und *C* wird die Sättigungsdampfdruckkurve im Fall *C* gerade so von der Mischungslinie geschnitten. T_c ist bei dieser Feuchte also genau die Schwelltemperatur zur Entstehung eines Kondensstreifens. Im Fall *E* liegt die Mischungslinie in einem großen Bereich oberhalb des Sättigungsdampfdrucks. In dieser Situation entsteht also definitiv ein Kondensstreifen, da die Luft während der Abkühlung bezüglich Wasser übersättigt ist. Für die Persistenz (Langlebigkeit) eines Kondensstreifens ist im Folgenden entscheidend, ob die Umgebung relativ zu Eis über- oder untersättigt ist (Schröder et al. 2000). Ist sie untersättigt, verdampft der Kondensstreifen in der Regel innerhalb von wenigen Sekunden wieder. Bei Übersättigung können die Eiskristalle im Kondensstreifen dagegen weiter durch Aufnahme von Wasserdampf aus der Umgebung wachsen und zu Kondensstreifenzirkeln werden (z. B. Jensen und Toon 1997). Im Detail betrachtet sind die dynamischen Mechanismen, die die Bewegung der Luftmassen im Nachlauf von Flugzeugen beeinflussen sehr komplex. Der Abgasstrahl wird in die Verwirbelungen eingemischt, die an den Flügelspitzen des Flugzeugs entstehen. In diesem sogenannten primären Nachlauf sinkt der Abgasstrahl um bis zu mehrere 100 m ab und erwärmt sich dabei (Miake-Lye et al. 1993). Aus dem primären Nachlauf können später Partikel und Luft wieder nach oben ausgemischt werden (sekundärer Nachlauf) und dabei Höhen wie die ursprüngliche Flughöhe des Flugzeugs erreichen (Sussmann und Gierens 1999).

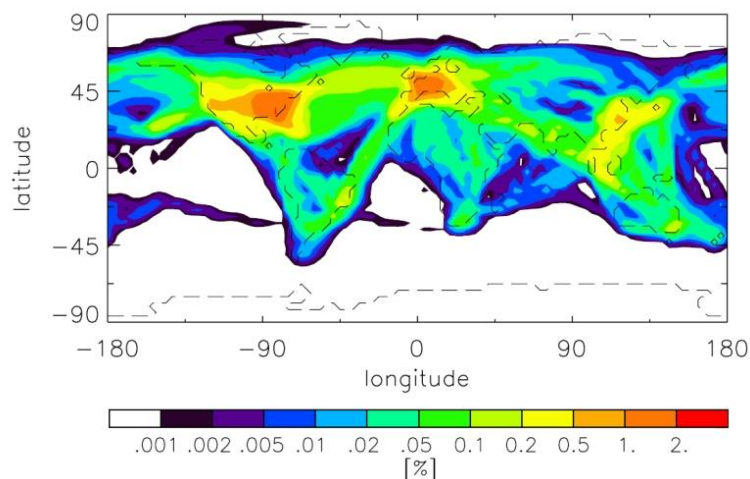


Abbildung 2.11: Globale Simulation des Bedeckungsgrades mit Kondensstreifen im Jahresmittel. Dieses Bild beinhaltet Kondensstreifen mit einem Alter von weniger als fünf Stunden und einer optischen Tiefe $>0,02$. (aus Burkhardt und Kärcher 2009)

Um letztlich die Klimawirkung der durch den Luftverkehr induzierten Kondensstreifen und Kondensstreifenzirkeln zu bewerten, haben Burkhardt und Kärcher (2009) den globalen, über ein Jahr gemittelten Bedeckungsgrad mit Kondensstreifen mit dem Klima-Chemie-Modell ECHAM4 und dem Flugverkehrskataster AERO2k berechnet. In Abbildung 2.11 ist der Bedeckungsgrad mit Kondensstreifen (Alter <5 h) mit einer optischen Tiefe $>0,02$ dargestellt. Man sieht hier deutlich die starke Konzentration des Luftverkehrs über Mitteleuropa und Nordamerika, wo der Bedeckungsgrad mehr als 1% betragen kann. In einer Abschätzung, die die Veränderung der natürlichen Zirrusbewölkung durch den Luftverkehr untersucht, haben Stubenrauch und Schumann (2005) eine Erhöhung der „effektiven Menge an hohen Wolken“ (berechnet aus dem Produkt der Emissivität und des Bedeckungsgrads) um 1,6 bis 2,8% beobachtet. Neben starken Schwankungen innerhalb eines Jahres, die von

Burkhardt und Kärcher (2009) für die Bedeckung mit jungen Kondensstreifen gefunden wurde, berichten Graf et al. (2012), dass sich periodischen Schwankungen der Flugverkehrsdichte innerhalb eines Tages direkt auf den Bedeckungsgrad mit Kondensstreifen und Kondensstreifenzirren auswirken. Eine große Schwierigkeit bei der Bewertung der Klimawirksamkeit von Kondensstreifen ist, dass sie unter Bedingungen persistent sind, unter denen mit großer Wahrscheinlichkeit auch natürliche Zirrusbewölkung auftritt. Die Interaktion zwischen Kondensstreifen und natürlichen Zirren ist insbesondere im Hinblick auf Veränderungen in den Strahlungseigenschaften der Zirren noch nicht ausreichend verstanden (Gierens 2012).

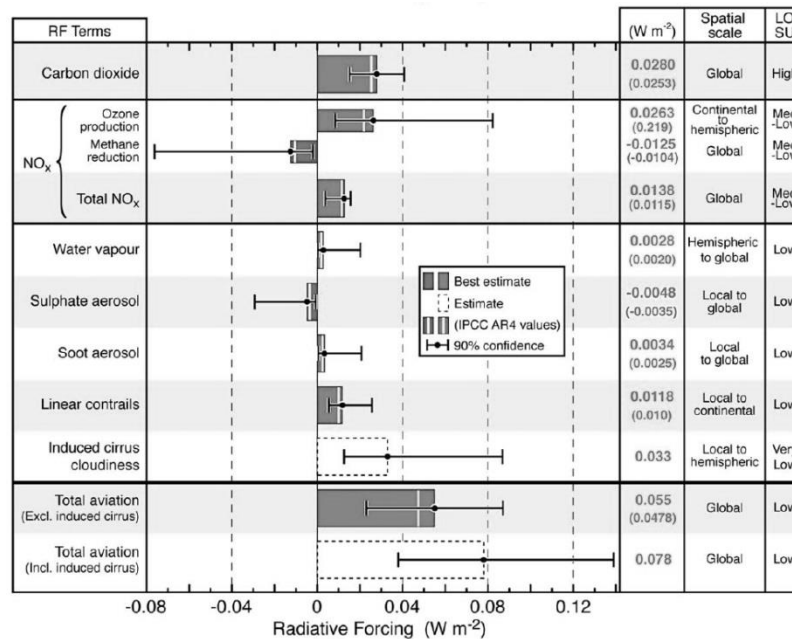


Abbildung 2.12: Strahlungsantrieb, der durch den Luftverkehr verursacht wird, aufgeteilt in Einflüsse von Gasen (oben) und Aerosolen und Wolkenbildung (Mitte). Insbesondere die Klimawirkung von Zirruswolken, die durch Kondensstreifen induziert werden ist bislang nicht zuverlässig quantifizierbar. (aus Lee et al. 2009)

Betrachtet man den Einfluss von Kondensstreifen auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre, haben sie einen ähnlichen Einfluss wie dünne Zirren (Meerkötter et al. 1999). In einer Zusammenfassung des durch den Luftverkehr verursachten Strahlungsantriebs von Lee et al. (2009) sind lineare, junge Kondensstreifen mit etwa 12 mW/m^2 für etwa 15% des gesamten Strahlungsantriebs durch den Luftverkehr von etwa 80 mW/m^2 verantwortlich (Abbildung 2.12). Dieser Wert ist konsistent mit anderen Abschätzungen zum Strahlungsantrieb von jungen Kondensstreifen (z. B. Kärcher et al. 2010; Voigt et al. 2011). Schließt man die Unsicherheiten der einzelnen Angaben mit ein, liegt der Wert zwischen etwa 5 und 50 mW/m^2 . Um ein vollständiges Bild der Klimawirkung des Luftverkehrs zu erhalten, muss man zusätzlich kondensstreifeninduzierte Zirren berücksichtigen. In diesem Fall wird der globale Strahlungsantrieb durch Kondensstreifen insgesamt noch deutlich größer. Lee et al. (2009) geben als Abschätzung für den Strahlungsantrieb von Kondensstreifenzirren einen Wert von 33 mW/m^2 an, Burkhardt und Kärcher (2011) berechnen einen ähnlichen Wert von $37,5 \text{ mW/m}^2$. Schumann und Graf (2013) geben einen mittleren Strahlungsantrieb von 50 mW/m^2 ($40\text{-}80 \text{ mW/m}^2$) an. Insgesamt sind Kondensstreifenzirren damit für mehr als 40% des gesamten Strahlungsantriebs durch den Luftverkehr verantwortlich. In Regionen mit großer Verkehrsdichte kann dieser Strahlungsantrieb lokal sogar auf mehr als 300 mW/m^2

anwachsen. Die Unsicherheiten (Fehlerbalken in Abbildung 2.12) sind aber insbesondere bei Kondensstreifenzirren so groß, dass der Wissensstand (*level of scientific understanding*, rechte Spalte in Abbildung 2.12) als sehr niedrig eingestuft wird.

Aufgrund dieses großen potentiellen Einflusses des Flugverkehrs auf das Klima und der noch vorhandenen großen Unsicherheiten bei der Bestimmung der einzelnen Effekte, ist ein besseres Verständnis der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse unabdingbar. Neben Verbesserungen der Modelle und der Fernerkundungsmethoden, die den globalen Rahmen abdecken, sind hier insbesondere genaue in-situ Messungen notwendig, um die fundamentalen Prozesse besser zu verstehen. Der Wasserdampf, der im Fokus dieser Arbeit steht, trägt dabei weniger über den direkten Effekt bei (nur 3% des gesamten Luftverkehr-Strahlungsantriebs) sondern vielmehr über die relative Feuchte als einen entscheidenden Parameter für die Bildung von linearen Kondensstreifen und Kondensstreifenzirren.

2.4.4 Messung von RHi in und in der Umgebung von Kondensstreifen

Um einen Überblick über die bisherigen Messungen der relativen Feuchte innerhalb von Kondensstreifen und in ihrer Umgebung zu erhalten, sind in Abbildung 2.13 in-situ und satellitengestützte Messungen der Eisübersättigung gezeigt. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, ist die Voraussetzung für die Entstehung eines Kondensstreifens, dass das Schmidt-Appleman-Kriterium erfüllt ist. Die Lebensdauer eines Kondensstreifens wird danach im Wesentlichen durch die relative Feuchte der Umgebung bezüglich Eis bestimmt. Ist die Umgebungsluft untersättigt, erwartet man, dass der Kondensstreifen relativ schnell wieder verdunstet, bei Übersättigung können die Eispartikel weiter anwachsen und der Kondensstreifen kann mehrere Stunden alt werden. Innerhalb des Kondensstreifens ist zu erwarten, dass die relative Feuchte über Eis in Richtung 100% relaxiert, da die große Anzahl kleiner Eispartikel und die damit verbundene große Eisoberfläche dazu führt, dass sich der Gleichgewichtszustand zwischen Eis und Wasserdampf schnell einstellen kann. Betrachtet man die Relaxationszeiten in Abbildung 2.7, entspricht die Situation im Kondensstreifen eher dem äußeren rechten Rand der Abbildung mit großen Werten von $N_i \bar{\tau}_i$, bei denen die Zeiten im Bereich von wenigen zehn Sekunden liegen. Im Folgenden werden die Besonderheiten der einzelnen Messungen in ihrer zeitlichen Abfolge diskutiert um später die Messungen von AIMS-H₂O aus dieser Arbeit in das Gesamtbild einordnen zu können.

Die Messungen von Petzold et al. (1997) (schwarz) wurden mit dem DLR Forschungsflugzeug Falcon im Rahmen der Kampagne SULFUR 4 1996 durchgeführt. Diese Messungen hatten zum Ziel, den Einfluss des Flugzeugtreibstoffs auf die Eigenschaften der Kondensstreifen zu untersuchen. Für die Messung der Feuchte und der Temperatur wurde bei diesen Messungen die Basisinstrumentierung der Falcon verwendet (Details in Abschnitt 4.1.2). Es wurden sehr junge Kondensstreifen des DLR Forschungsflugzeugs ATTAS und eines A310-300 (Flugzeugabstand teilweise < 250 m) vermessen. Die Kondensstreifen wurden bei relativ geringen Umgebungsfeuchten bei einem Alter von etwa 2 s untersucht. Die maximalen, innerhalb des Kondensstreifens gemessenen Feuchten liegen deutlich über 100%. Aufgrund der Untersättigung der Umgebung ist zu erwarten, dass sich die Kondensstreifen relativ schnell nach der Messung wieder auflösen. Schröder et al. (2000) haben Messungen in Kondensstreifen dieser Kampagne mit denen der Nachfolgekampagne SULFUR 5 kombiniert

um den Übergang von Kondensstreifen zu Zirren zu studieren. Für die Messung der Wasserdampfkonzentration war hier zusätzlich der CR-2 Taupunktspiegel (Busen und Buck 1995) mit an Bord der Falcon. Der Punkt mit der niedrigsten relativen Feuchte stammt aus der gleichen Messsequenz wie der in Petzold et al. (1997), der Kondensstreifen ist hier bereits nach 5 bis 8 s wieder verdampft. Neben diesen Messungen werden von Schröder et al. (2000) auch Messungen der Umgebungsfeuchten bei langlebigeren Kondensstreifen angegeben (Lebensdauer zwischen 3 und 15 min). Für diese Messungen liegen die angegebenen relativen Feuchten alle deutlich unterhalb der Sättigung.

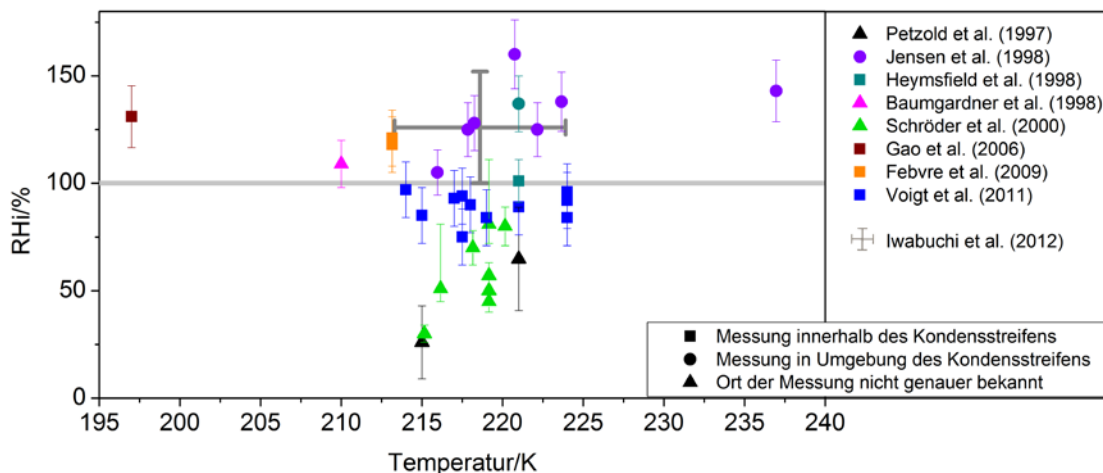


Abbildung 2.13: Zusammenstellung verschiedener Messungen der relativen Feuchte in und in der Umgebung von Kondensstreifen in Abhängigkeit der Temperatur (Quadrate bzw. Kreise). Ist der genaue Ort der Messung nicht näher spezifiziert, sind die Messungen als Dreiecke dargestellt. Die Daten von Iwabuchi et al. (2012) stammen aus Satellitenmessungen mit MODIS und CALIPSO, die Fehlerbalken symbolisieren die Breite der Verteilung (Standardabweichung) von Temperatur und RH der Klimatologie. Alle anderen Daten stammen aus in-situ Messungen mit verschiedenen Flugzeugen.

Die Daten von Jensen et al. (1998) (lila), Baumgardner und Gandrud (1998) (pink) und Heymsfield et al. (1998) (türkis) stammen aus Messungen, die 1996 im Rahmen der SUCCESS Kampagne mit der DC-8 der NASA durchgeführt wurden. Die Wasserdampfkonzentration wurde bei dieser Kampagne mit einem Laserhygrometer (DLH) und einem Taupunktspiegel gemessen. Bei Jensen et al. (1998) ist die ausführlichste Sammlung zu relativen Feuchten in der Umgebung von Kondensstreifen zu finden. In Abbildung 2.13 sind dabei nur die Daten eingezeichnet, bei denen der Kondensstreifen eine Lebensdauer von mehr als 2 min hatte. Fast alle Messungen zeigen dabei eine deutliche Übersättigung über Eis. Konsistent mit diesen Messungen zeigen die Daten von Heymsfield et al. (1998) ebenfalls hohe Übersättigungen in der Umgebung des Kondensstreifens und einen Abbau der Übersättigung auf $RH_i = 101\%$ innerhalb des Abgasstrahls. In diesen Studien lag der Fokus eher auf den Partikeleigenschaften im Kondensstreifen, mit Ausnahme von Heymsfield et al. (1998) wurde die relative Feuchte meist nur als konstanter Parameter für eine komplette Messsequenz im Kondensstreifen angegeben. Betrachtet man die Zeitreihe der relativen Feuchte in diesen Studien, zeigt sie innerhalb der Kondensstreifensequenzen eine große Variabilität (Heymsfield et al. 1998).

Gao et al. (2006) (braun) haben im Rahmen CRYSTAL-FACE Kampagne 2002 mit der WB-57 den vom Flugzeug selbst produzierten Kondensstreifen vermessen. Verglichen mit den

anderen gezeigten Daten wurden diese Messungen bei deutlich größeren Flughöhen von etwa 15 km bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt. Als Wasserdampfmessinstrumente waren hier ein Laserhygrometer (JPL) und ein Lyman- α Fluoreszenzhygrometer (HWV) an Bord. Auch diese Messungen zeigen eine sehr hohe Übersättigung von teils mehr als 160% in der Umgebung des Kondensstreifens. In manchen Abschnitten wird der erwartete Abbau der relativen Feuchte innerhalb des Kondensstreifens beobachtet. Es existieren allerdings auch Abschnitte der Messung, bei denen im Kondensstreifen eine höhere Übersättigung gemessen wurde als in der Umgebung.

Die Messungen von Febvre et al. (2009) (orange) stammen aus der Kampagne PAZI-2, die 2002 mit der Falcon durchgeführt wurde. Die Wasserdampfkonzentration wurde hier mit dem CR-2 Taupunktspiegel gemessen. In dieser Studie sind zwei Messsequenzen in einem jungen und einem gealterten Kondensstreifen gezeigt, wobei die Umgebung in beiden Fällen bezüglich Eis übersättigt war. Voigt et al. (2011) (dunkelblau, Dreieck) haben im Rahmen der Kampagne CONCERT 2008, der Vorgängerkampagne der in dieser Arbeit beschriebenen Kampagne CONCERT 2011, zahlreiche Messungen in jungen Kondensstreifen mit der Falcon durchgeführt. Wasserdampf wurde bei dieser Kampagne mit dem CR-2 und dem Fast In-Situ Hygrometer (FISH) gemessen (Zöger et al. 1999). Die relativen Feuchten liegen hier zum größten Teil im leicht untersättigten Bereich (siehe auch Voigt et al. 2010).

Als Vergleich mit den in-situ Messungen sind in Abbildung 2.13 außerdem Messungen der relativen Feuchte in Kondensstreifen mittels der Satelliten MODIS und CALIPSO von Iwabuchi et al. (2012) dargestellt (graue Balken). Bei diesen Messungen wurden während zwei Jahren (2007 und 2009) unter anderem die relative Feuchte und die Temperatur am oberen Rand von Kondensstreifen gemessen, die anhand der optischen Bilder von MODIS identifiziert wurden. Mit dieser Methode können dabei nur Kondensstreifen im freien Himmel identifiziert werden. In Zirren eingebettete Kondensstreifen können nicht betrachtet werden. Die gemessenen relativen Feuchten spannen einen Bereich von $RH_i < 50\%$ bis $> 180\%$ auf. Die Standardabweichung der Verteilung von Feuchte und Temperatur ist als Fehlerbalken in der Grafik eingetragen. Diese Messungen legen nahe, dass man den Großteil der Kondensstreifen bei übersättigten Bedingungen findet.

Den in Abbildung 2.13 gezeigten Studien ist gemein, dass die relative Feuchte hier meist nur als konstanter Parameter der Umgebung behandelt wird. Teilweise wird dabei ein Abbau der Übersättigung bezüglich Eis innerhalb des Kondensstreifens beobachtet. In diesen Fällen erreicht RH_i aber auch nur in den wenigsten Fällen Sättigung, meist bleibt sie je nach Ausgangslage mehr oder weniger deutlich darunter oder darüber. In anderen Fällen werden dagegen Kondensstreifen mit mehreren Minuten Lebensdauer in deutlich untersättigten Gebieten beobachtet oder wie bei Jensen et al. (1998) von kurzlebigen Kondensstreifen in deutlich übersättigten Gebieten berichtet. Die in Abbildung 2.13 sichtbare sehr große Spannweite der Messdaten legt nahe, dass die relative Feuchte in Kondensstreifen in den Messungen detaillierter betrachtet werden muss, wenn man die charakteristischen Zeitskalen der Austauschprozesse zwischen Gasphase und Eis im Kondensstreifen besser verstehen will. Um das zu erreichen, liegt der Fokus der RH_i Messung in Kondensstreifen in dieser Arbeit deshalb auf der Unterscheidung der relativen Feuchte im Kondensstreifen selbst und in dessen direkter Umgebung.

2.5 Messtechniken und Unsicherheiten der Wasserdampfmessung in der UTLS

Für die Messung von Wasserdampf in der UTLS existieren eine ganze Reihe verschiedener Instrumente, die auf unterschiedlichen Messtechniken beruhen. Grob lassen sich die Techniken in in-situ- und Fernerkundungsmethoden unterteilen. Fernerkundungsmethoden kommen hauptsächlich auf Satelliten und teilweise auch im Flugzeug zum Einsatz. Insbesondere LIDAR-Systeme können auch von Bodenstationen aus betrieben werden (z. B. Leblanc et al. 2012). Als Plattformen für in-situ Messungen werden hauptsächlich Flugzeuge und Ballons verwendet. Während in-situ Messungen relativ genaue Daten in einem räumlich sehr begrenzten Bereich liefern, erreicht man insbesondere mit satellitengestützten Fernerkundungsmethoden eine globale Abdeckung. Nachteil dabei ist jedoch die geringere Genauigkeit und die deutlich gröbere räumliche Auflösung. Je nach betrachteter Problemstellung ist es deshalb sinnvoll beide Ansätze komplementär zu betrachten oder direkt zu kombinieren. In diesem Kapitel werden die gängigen Messmethoden und Instrumente kurz vorgestellt und die Abweichungen der Messungen diskutiert. Die Abweichung ist dabei in vielen Fällen größer als die kombinierten Unsicherheiten der Instrumente, was auf nichtberücksichtigte Artefakte in den Messungen hindeuten kann.

2.5.1 In-situ Messtechniken

Die drei Messtechniken, die bislang hauptsächlich für die flugzeuggetragene Messung von Wasserdampf verwendet werden, sind die Lyman- α Fluoreszenzspektroskopie, die Laserhygrometrie und die Messung mit dem Taupunktspiegelprinzip. Die Lyman- α Fluoreszenzspektroskopie beruht auf dem Prinzip der Messung von Fluoreszenzstrahlung. Die Wassermoleküle in der Gasphase werden dabei durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe ($\lambda < 137$ nm) dissoziiert. Dabei entstehen angeregte OH-Moleküle, die entweder durch Aussenden von Fluoreszenzstrahlung ($\lambda = 305$ - 325 nm) oder durch Stöße mit Luftmolekülen in ihren Grundzustand relaxieren. Über die Intensität der Strahlung kann dann auf die Wasserdampfkonzentration in der Luft rückgeschlossen werden. Insbesondere bei flugzeuggetragenen Instrumenten gibt es eine Reihe von Geräten, die mit diesem Prinzip arbeiten, z. B. das *Fast in-situ stratospheric hygrometer* (FISH) (Zöger et al. 1999) oder das *Harvard Lyman- α in situ water vapor instrument* (HVW) (Weinstock et al. 1994; Weinstock et al. 2009). Die für die Instrumente angegebenen Unsicherheiten sind mit 6% für FISH und etwa 10% für HVW vergleichbar (vgl. Anhang A3). Die Feuchtemessungen der meteorologischen Basisinstrumentierung der Falcon, die in dieser Arbeit gezeigt werden, verwenden ebenfalls dieses Messprinzip.

Die zweite Technik, die auf einer optischen Nachweismethode beruht, ist die Laserhygrometrie (*Tunable Diode Laser*), die im Folgenden mit TDL bezeichnet wird. Die Wasserdampfmessung basiert hier auf der Absorption eines Laserstrahls durch die Wassermoleküle im nahen IR-Bereich, typischerweise bei etwa $1,37 \mu\text{m}$. Die Wellenlänge des Lasers wird dabei um Bruchteile von nm variiert um eine spezifische Absorptionslinie von Wasser abzutasten. Über das so aufgenommene Absorptionsspektrum kann dann auf die Wasserdampfkonzentration im Lichtweg geschlossen werden. Diese Methode wird in zwei unterschiedlichen Bauformen verwendet, nämlich mit offener oder geschlossener Zelle. Bei

der offenen Ausführung, wie sie z. B. im *JPL Laser Hygrometer* (JLH) zu Einsatz kommt, verläuft der Laserstrahl außerhalb des Flugzeugs oder Ballons durch die Atmosphäre (z. B. May 1998). Der Vorteil dieser Technik ist, dass die Messung nicht durch Einlasseffekte beeinflusst wird. Allerdings muss man für die Auswertung der Messung das Druck- und Temperaturfeld im Lichtweg sehr genau kennen, was bei den starken dynamischen Variationen in der Flugzeugumgebung schwer realisierbar ist. Bei der geschlossenen Messzelle wird die Luft über einen Einlass in die Zelle gebracht (z. B. Davis et al. 2007). Innerhalb der Messzelle lassen sich Druck und Temperatur gut kontrollieren, allerdings kann die Messung bei dieser Technik durch Einlassartefakte verfälscht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem Waran ein kommerzielles TDL-System (WVSS-II, Spectrasensors Inc.) mit geschlossener Zelle in Betrieb genommen und sowohl im Labor als auch im Flug charakterisiert. Funktionsweise und Eigenschaften dieses Instruments sind in Anhang A2 detaillierter erläutert.

Im Unterschied zu den beiden genannten Techniken basiert die Taupunktspiegelmethode nicht auf einer optischen Nachweisteknik. Beim Taupunktspiegel befindet sich die zu vermessende Luft in einer Messzelle mit einem Spiegel mit regelbarer Temperatur. Die Spiegeltemperatur wird so eingestellt, dass sich durch Kondensation eine konstant dicke Schicht aus flüssigem Wasser oder Eis bildet. Die Schichtdicke wird dabei über die Reflektion eines Lichtstrahls von einer Leuchtdiode gemessen und kontrolliert. Bei konstanter Dicke der Kondensatschicht ist die Spiegeltemperatur gleich der Taupunkttemperatur des Gases in der Messzelle. Da am Taupunkt der Wasserdampfpartialdruck gleich dem Sättigungsdampfdruck ist, kann über die Temperatur des Spiegels in Kombination mit dem Gesamtdruck in der Messzelle die Wasserdampfkonzentration bestimmt werden. Diese Messtechnik wird beim *Cryogenic Frostpoint Hygrometer* (CFH) beispielsweise auf Ballonsonden eingesetzt (Vömel et al. 2007). Mit dem CR-2 (Buck Research L.L.C., Busen und Buck (1995)) wurde die Messmethode im Rahmen dieser und vorheriger Arbeiten auch für flugzeuggetragene Feuchtemessungen auf der Falcon verwendet (Schäuble 2011). Die Vorteile dieser Methode liegen in der hohen erreichbaren Genauigkeit (etwa 5%), auch bei sehr niedrigen Wasserdampfkonzentrationen. Andererseits hat ein Taupunktspiegel relative lange Ansprechzeiten, da das System bei jeder Feuchteänderung erneut das thermische Gleichgewicht erreichen muss. Die räumliche Auflösung der Messung ist somit relativ gering. Detaillierte Angaben zu Messbereich und Unsicherheiten eines Großteils der in-situ Messinstrumente für Wasserdampf in der UTLS sind im White Paper der AQUAVIT Vergleichskampagne aufgelistet (Fahey et al. 2009), die Unsicherheiten daraus sind in Anhang A3 gezeigt. Auch das in dieser Arbeit entwickelte Massenspektrometer fällt unter die Kategorie der in-situ Messtechniken. Die Erfahrungen mit flugzeuggetragenen Wasserdampfmessungen mit Massenspektrometern beschränken sich bis jetzt auf erste Messungen von Thornberry et al. (2013) und die Messungen, die ich im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt habe.

2.5.2 Fernerkundungsmethoden

Neben den in-situ Messtechniken gibt es verschiedene Fernerkundungsmethoden zur Messung von Wasserdampf in der UTLS, die sich die optischen Eigenschaften des Wasserdampfmoleküls zu Nutze machen. Als aktive Methode ist dabei die Messung mittels Lidar (*Light detection and ranging*) zu nennen. Für die Messung von Wasserdampf kann die

Methode des differentiellen Absorptionslidars (DIAL) verwendet werden, bei der zwei Laserstrahlen mit unterschiedlichen Wellenlängen ausgesendet werden und dann die Intensität des reflektierten Lichts gemessen wird. Eine Wellenlänge liegt dabei auf einer Absorptionslinie von Wasserdampf. Die zweite Wellenlänge wird so gewählt, dass das Licht nicht von Wasser absorbiert wird. Aus der Differenz der beiden reflektierten Signale kann man dann auf die Wasserdampfkonzentration entlang des Lichtwegs schließen (Kiemle et al. 2008). Lidarsysteme können sowohl vom Boden, Flugzeug als auch vom Satelliten aus betrieben werden. Als passive optische Systeme zur Messung von Wasserdampf werden verschiedene Bauformen von Infrarotspektrometern wie z. B. das *Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding* (MIPAS) auf Envisat (Milz et al. 2005) oder der *Microwave Limb Sounder* (MLS) auf AURA eingesetzt (Read et al. 2001). Im Gegensatz zu in-situ Messungen haben die Fernerkundungsmethoden den Vorteil des wesentlich größeren Abdeckungsbereichs. Sie können damit die Wasserdampfverteilung global betrachten (Wu et al. 2004; Schaeler et al. 2009). Allerdings sind die satellitengestützten Messungen dafür mit deutlich größeren Unsicherheiten behaftet. Als Genauigkeit der RHi Messung von MLS werden von Read et al. (2001) Werte zwischen 22 und 50% angegeben, wobei die Unsicherheit mit sinkender Höhe ansteigt. In dem für die Wolkenbildung interessanten Bereich der oberen Troposphäre liegen die Unsicherheiten also in der Größenordnung von 30 bis 40% bei einer vertikalen Auflösung von etwa 3 km. Eine ausführliche Zusammenstellung der Unsicherheiten der Wasserdampfmessung von satellitengestützten Instrumenten ist in Anhang A3 zu finden.

2.5.3 Unsicherheiten der Wasserdampfmessung in der UTLS

Vergleicht man die Messungen von Wasserdampfinstrumenten mit unterschiedlichen Messtechniken auf unterschiedlichen Plattformen, wurde in verschiedenen Vergleichen festgestellt, dass die Messungen teilweise um deutlich mehr als die kombinierten Unsicherheiten der Einzelmessungen voneinander abweichen (Remsberg et al. 2000; Fahey et al. 2009). Auf der linken Seite in Abbildung 2.14 ist ein solcher Vergleich von drei Instrumenten in Form eines Wasserdampfprofils zu sehen, das 2006 über dem Flughafen von San Jose in Costa Rica gemessen wurde. Die schwarze Linie ist eine Messung des Harvard Lyman- α (HWV) Instruments an Bord des NASA Forschungsflugzeugs WB-57. Die gezeigten Daten stammen aus der Abstiegssequenz des Flugzeugs über dem Flughafen von San Jose. Die rot gestrichelte Linie sind Messdaten, die vom CFH Taupunktspiegel an Bord eines Ballons aufgenommen wurden. Dieser Ballon wurde zeitnah zu den Flugzeugmessungen ebenfalls am Flughafen in San Jose gestartet. Die blauen Messpunkte stammen vom Microwave Limb Sounder (MLS) auf AURA. In diesem Vergleich ist zu sehen, dass die einzelnen Messungen, besonders im Bereich sehr geringer Feuchten von 1 bis 3 ppmv sehr deutlich und systematisch voneinander abweichen. Das HWV Instrument misst kontinuierlich 1 bis 2 ppmv höhere Wasserdampfkonzentrationen als CFH und MLS, die relativen Abweichungen betragen also teilweise mehr als 100%. Die einzelnen Instrumente haben bei dieser Messung zwar wahrscheinlich räumlich leicht verschiedene Luftmassen vermessen. Die Wasserdampfkonzentration in der Stratosphäre zeigt aber üblicherweise keine so starke räumliche Variabilität, als dass sich die Unterschiede in der Messung dadurch erklären lassen würden. Betrachtet man diese Abweichungen der Messungen in der Stratosphäre im Hinblick auf die in Abschnitt 2.3 diskutierte Sensitivität des Klimas auf

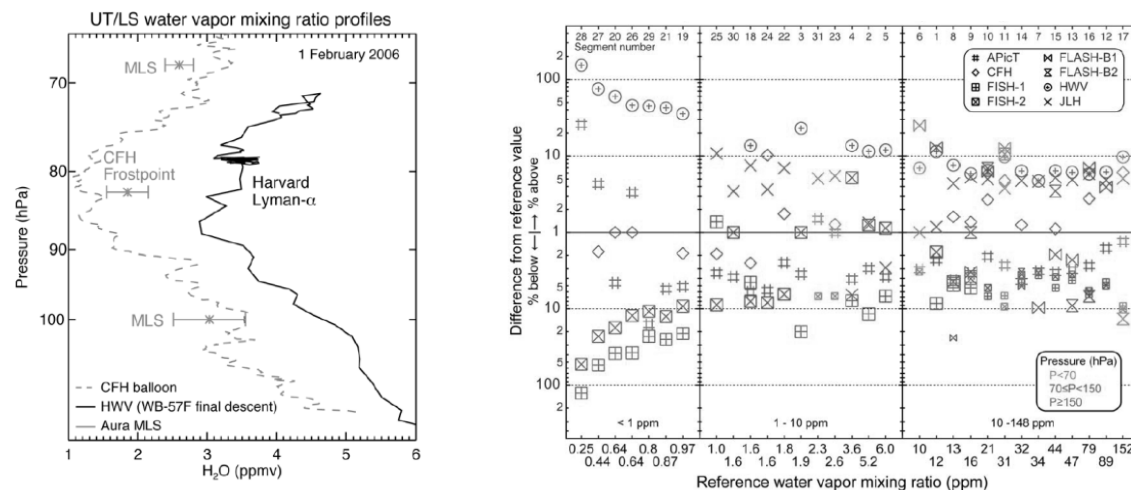


Abbildung 2.14: Links: Vergleich von Wasserdampfprofilen aus einer Ballonmessung (CFH, rot), einer Flugzeugmessung (HVW, schwarz) und Satellitenmessungen (MLS, blau) über dem Flughafen von San Jose, Costa Rica. (von E. Jensen in Fahey et al. (2009)) Rechts: Vergleich der „Core Instruments“ während der Kampagne AQUAVIT an der Klimakammer AIDA in Karlsruhe 2009. Auf der y-Achse ist die Abweichung der einzelnen Instrumente von einem Referenzwert angegeben, der aus dem Mittelwert der Instrumente bestimmt wurde. (beide Abbildungen aus Fahey et al. 2009)

kleine Änderungen in der Wasserdampfkonzentration wird klar, dass diese Unsicherheiten die Möglichkeiten einschränken, den tatsächlichen Einfluss von Wasserdampf auf den Strahlungshaushalt genau zu bestimmen und Rückkopplungsmechanismen vorherzusagen.

Die großen Unsicherheiten bei der Messung der Wasserdampfkonzentration im niedrigen ppmv Bereich gab 2009 den Anstoß für die AQUAVIT Vergleichskampagne, bei der 25 Instrumente an der AIDA Klimakammer in Karlsruhe an einem Blindvergleich teilgenommen haben (Fahey et al. 2009). Auf der rechten Seite in Abbildung 2.14 ist die Abweichung der acht sogenannten *Core Instruments* von einem Referenzwert in Prozent gegen die Wasserdampfkonzentration aufgetragen. Da während dieser Kampagne kein einzelnes Instrument als Referenzgerät ausgemacht werden konnte, wurde der Referenzwert aus dem Mittelwert der Core Instruments bestimmt. Die verschiedenen Symbole stehen dabei für die Messungen der einzelnen Instrumente, die farbliche Markierung symbolisiert den Druck in der Klimakammer. Im stratosphärischen Feuchtebereich zwischen 1 und 10 ppmv liegen die Abweichungen der Messwerte bei diesen Labormessungen in etwa im Bereich von 20%, in Einzelfällen unterscheiden sich z. B. FISH und HWV um bis zu 40%. Wie auch bei dem Vergleich im Flug misst das HWV Instrument tendenziell die größten Feuchten, während z. B. der FISH fast durchgehend die niedrigsten Wasserdampfkonzentrationen misst. Betrachtet man den (für atmosphärische Messungen kaum relevanten) Feuchtebereich kleiner 1 ppmv, werden diese Tendenzen noch deutlicher und die Abweichungen mit mehr als 100% sehr groß. Insgesamt sind die Abweichungen für stratosphärische Wasserdampfkonzentrationen bei diesen Labormessungen zwar geringer als bei dem Vergleich im Flug, sie liegen aber dennoch teils deutlich außerhalb der kombinierten Unsicherheiten. Die meisten Instrumente zeigen dabei eine eindeutige Tendenz in eine Richtung, was möglicherweise auf bislang unberücksichtigte Artefakte bei einem oder mehreren Instrumenten hindeutet. Interessanterweise beobachtet man nicht nur im Bereich niedriger Feuchten < 10 ppmv große Abweichungen zwischen den Instrumenten. Auch bei Wasserdampfkonzentrationen bis

150 ppmv, wie sie in der oberen Troposphäre typischerweise vorkommen, werden die Abweichungen nicht sichtbar kleiner (rechts in Abbildung 2.14). Insbesondere wenn man die Bildung und Entwicklung von Zirren und Kondensstreifen untersuchen möchte, stellen die hier beobachteten 20% Abweichung der Instrumente im Laborvergleich einen limitierenden Faktor für das Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse dar.

Die großen Abweichungen der Wasserdampfinstrumente untereinander und die sich daraus ergebenden großen Unsicherheiten für das Verständnis damit verbundener Prozesse, sind die wesentliche Motivation für den Aufbau des flugzeuggetragenen Massenspektrometers AIMS-H₂O zur Wasserdampfmessung im Rahmen dieser Arbeit. Die Idee, ein Massenspektrometer für die Feuchtemessungen zu verwenden stammt ursprünglich von Thornberry et al. (2013). Das dort beschriebene Wasserdampfmassenspektrometer wurde erstmals während der Mid-latitude Airborne Cirrus Properties Experiments (MACPEX) 2011 eingesetzt. Der Vergleich mit anderen Wasserdampfinstrumenten (HVW und FISH) an Bord der WB-57 der NASA zeigt eine bessere Übereinstimmung als bei früheren Vergleichen von Flugzeugmessungen. Die Abweichungen sind aber noch so groß, dass die Wahrscheinlichkeit, dass alle Instrumente innerhalb ihrer Unsicherheiten korrekt messen, sehr klein ist.

Das in dieser Arbeit entwickelte Massenspektrometer AIMS-H₂O unterscheidet sich in vielen Aspekten allerdings deutlich von dem Wasserdampfmassenspektrometer am NOAA. Der wesentliche Unterschied besteht in der Gasentladungs-Ionenquelle, die in dieser Arbeit für AIMS-H₂O neu entwickelt wurde. Durch die unterschiedlichen Ionisierungsprozesse ergibt sich in der Folge, dass bei AIMS-H₂O eine andere Nachweismethodik verwendet wird, als die von Thornberry et al. (2013) beschriebene. Gemeinsam haben beide Instrumente, dass die atmosphärische Luft direkt ionisiert wird und kein zusätzliches Reagenzgas wie bei der klassischen chemischen Ionisationsmassenspektrometrie verwendet wird (z. B. Schauble 2011). Die Messtechnik hat dabei trotz der Größe und des Gewichts des Instruments eine Reihe von Vorteilen:

- Mit der Massenspektrometrie wird ein neues, physikalisch unabhängiges Messprinzip etabliert, das im Idealfall nicht unter den gleichen möglichen Bias-Effekten wie andere Instrumente leidet.
- Das Messprinzip an sich eignet sich sehr gut für die Messung sehr niedriger Spurenstoffkonzentrationen (pptv-Bereich für Spurengase wie HNO₃ oder HCl).
- Die Kombination mit einer Kalibration des Instruments im Flug ermöglicht sehr genaue Messungen bei niedrigen Wasserdampfkonzentrationen.
- Besonders bei der Feuchtemessung in Zirren und Kondensstreifen kann man von der hohen Messfrequenz und der damit verbundenen hohen räumlichen Auflösung der Messung profitieren.

Das Ziel dieser Arbeit ist, diese Vorteile optimal zu kombinieren um dem Gesamtbild der Wasserdampfmessungen in der UTLS einen wertvollen Baustein hinzuzufügen. Das soll zum einen helfen, Modellierungsansätze durch engeres Eingrenzen der Parameter zu optimieren und andererseits einen Beitrag zur Verbesserung des Verständnisses der entscheidenden Prozesse in der UTLS liefern.

3 Das flugzeuggetragene Massenspektrometer AIMS-H₂O

Das Massenspektrometer AIMS-H₂O ist ein Messinstrument für flugzeuggetragene Wasserdampfmessungen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre. Das Gerät besteht aus einer Reihe von einzelnen Komponenten, die teils fertig gekauft wurden und teils im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt und aufgebaut worden sind. Das Messprinzip beruht darauf, dass atmosphärische Luft im Instrument ionisiert wird und die gebildeten Ionen mit einem Linearen Quadrupol Massenspektrometer (LQMS) detektiert werden. Über die Zählraten der verschiedenen gemessenen Ionenspezies kann nach Kalibration des Geräts auf die Wasserdampfkonzentration in der Luft geschlossen werden.

In diesem Kapitel wird im Folgenden detailliert auf den Aufbau und die Eigenschaften dieses Instrumentes eingegangen. Zum Nachweis der Ionen wird ein Massenspektrometer verwendet, das von der Georgia University of Technology gebaut wurde (Huey et al. 1995). Dessen Funktionsprinzip und Aufbau wird in Abschnitt 3.1 erläutert. Dieses Instrument wird in ähnlicher Bauform für die flugzeuggetragene Messung von HCl, HNO₃, SO₂ und weiteren Spurengasen verwendet (Schäuble 2011; Jeßberger 2013). Die Ionen, die man mit dem Massenspektrometer detektiert, werden von einer Gasentladungs-Ionenquelle erzeugt die in dieser Arbeit speziell für AIMS-H₂O entwickelt wurde. Die Grundlagen zu der Ionenquelle und ihr Aufbau sind im Abschnitt 3.2 erläutert. Nach der Beschreibung des inflight Kalibrationsmoduls in Abschnitt 3.3 wird in Abschnitt 3.4 die Nachweismethodik und die Kalibration von AIMS-H₂O erklärt. Dazu werden in Laboruntersuchungen die Sensitivität verschiedener Ionen auf Änderungen der zugegebenen Wasserdampfkonzentration und der dynamische Messbereich des Instruments untersucht. In Abschnitt 3.5 werden mögliche Fehlerquellen diskutiert, die zu Unsicherheiten in der Wasserdampfmessung mit AIMS-H₂O führen. Die letzten beiden Abschnitte des Kapitels setzen sich mit dem Flugzeugaufbau und der luftfahrttechnischen Zulassung von AIMS-H₂O auf den beiden Forschungsflugzeugen Falcon und HALO auseinander. Insbesondere wird hierbei auf Effekte eingegangen, die durch den Lufteinlass am Flugzeug, die Einlassleitung zum Instrument und den variablen Außendruck hervorgerufen werden.

3.1 Das Massenspektrometer als Nachweiseinheit für Ionen

3.1.1 Das Prinzip des linearen Quadrupol Massenspektrometers

Bei dem Prinzip der linearen Quadrupol Massenspektrometrie fliegen die Ionen durch ein längs der Flugbahn angeordnetes Stabsystem aus vier Stäben, an denen eine Gleichspannung U mit einer Wechselspannung V der Frequenz Ω überlagert ist. Die Spannungen werden dabei so gewählt, dass die Ionen im Stabsystem senkrecht zu ihrer Flugbahn oszillieren. Abhängig vom Verhältnis von U und V können dabei nur Ionen mit einem ganz bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnis auf einer stabilen Bahn durch den Quadrupol fliegen. Alle

anderen Ionen werden seitlich auf die Stäbe abgelenkt. Die Idee, ein Quadrupol-Stabsystem zur Massenfilterung von Ionen zu verwenden geht auf Wolfgang Paul zurück (Paul und Steinwedel 1953).

Ein idealer linearer Quadrupol besteht aus vier hyperbolisch geformten unendlich langen Stäben, die jeweils paarweise gegenüber voneinander angeordnet sind (Abbildung 3.1). Zur Beschreibung der Ionenseparation im Quadrupol werden im Folgenden die Bewegungsgleichungen der Ionen im Quadrupolfeld hergeleitet. Die hier gezeigte Herleitung stammt im Wesentlichen aus Paul et al. (1958) und Blaum (2007). Der Ursprung des Koordinatensystems liegt im Zentrum des Quadrupols, wobei die z-Achse parallel zu den Stäben verläuft. Durch Anlegen einer Spannung werden die Stäbe auf ein bestimmtes elektrisches Potential gesetzt. Um die Ionen elastisch an die z-Achse des Quadrupols zu binden und damit die gewünschte Oszillationsbewegung zu erzeugen muss das durch das Potential entstehende elektrische Feld eine rücktreibende Kraft erzeugen (Blaum 2007). Eine solche Kraft ist eine Funktion der Raumkoordinaten $\vec{r} = (x, y, z)$ und kann zudem eine explizite Zeitabhängigkeit besitzen:

$$\vec{F} = f(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

Die einfachste denkbare Kraft, die eine solche rücktreibende Eigenschaft besitzt, ist in Richtung der z-Achse senkrecht dazu gerichtet und hat einen Betrag, der linear mit dem Abstand zur gedachten Raumachse ansteigt.

$$\vec{F} = g(t) \cdot \vec{r} \quad (3.2)$$

In der Funktion $g(t)$ steckt dabei nur noch eine mögliche explizite Zeitabhängigkeit. Für das zugehörige elektrische Potential $\Phi(\vec{r}, t)$ erhält man mit $\vec{F} = -e \cdot \vec{\nabla} \Phi(\vec{r}, t)$ (e ist die Elementarladung) eine quadratische Abhängigkeit des Potentials von den Raumkoordinaten:

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot (ax^2 + by^2 + cz^2) \quad (3.3)$$

$\Phi_0(t)$ ist dabei die zeitabhängige Spannung, die an den Quadrupolstäben angelegt wird. Für den hier betrachteten Fall des idealen linearen Quadrupols wirkt die Kraft aufgrund der geometrischen Anordnung der Stäbe nur in der x-y-Ebene. Die z-Komponente des Potentials ist also 0, gleichbedeutend mit $c = 0$. Damit vereinfacht sich (3.3) zu:

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot (ax^2 + by^2). \quad (3.4)$$

Unter der Annahme, dass sich im Inneren des Quadrupols keine Raumladungen befinden, ist das durch $\Phi(\vec{r}, t)$ erzeugte elektrische Feld divergenzfrei. Daher gilt die Laplace Gleichung:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot (-\vec{\nabla} \Phi(\vec{r}, t)) = -\Delta \Phi(\vec{r}, t) = 0. \quad (3.5)$$

Setzt man den Ausdruck (3.4) in (3.5) ein erhält man $a + b = 0$ bzw. $a = -b$. Damit kann man das elektrische Potential schreiben als:

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}, \quad (3.6)$$

wobei $a = -b = 1/r_0^2$ gesetzt wird. r_0 ist dabei der Abstand vom Ursprung des Koordinatensystems zum nächstgelegenen Punkt an einem der Stäbe. Gegenüberliegende Stäbe haben in dieser Notation also einen Abstand von $2r_0$. Die Äquipotentiallinien von Φ in

der xy-Ebene sind auf der rechten Seite in Abbildung 3.1 dargestellt. In z-Richtung ist das Potential konstant. Die Äquipotentiallinien haben die Form von vier Hyperbeln. Aus diesem Grund sind die Stäbe ebenfalls hyperbolisch geformt, so dass die Staboberflächen gleichzeitig Äquipotentialflächen sind.

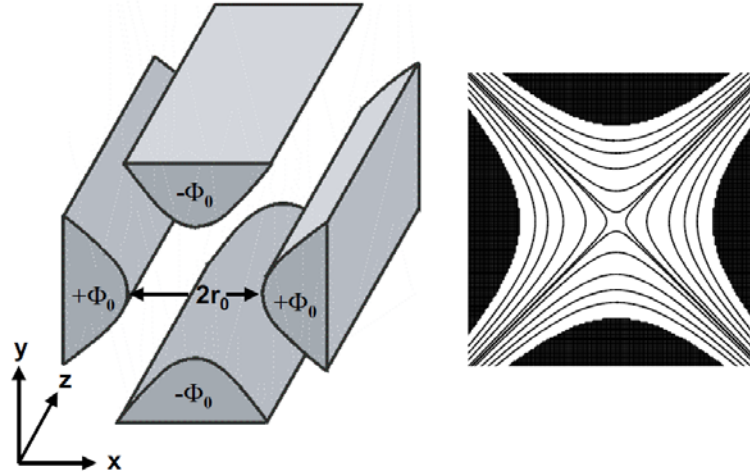


Abbildung 3.1: Links: Stabanordnung eines idealen linearen Quadrupols. Die Ionen fliegen in z-Richtung durch den Quadrupol. Rechts: Äquipotentiallinien des idealen Quadrupolfeldes in der x-y-Ebene. (aus Blaum 2007)

Für die kartesischen Komponenten des elektrischen Feldes gilt mit (3.5).

$$E_x = -\Phi_0(t) \frac{x}{r_0^2}; E_y = +\Phi_0(t) \frac{y}{r_0^2}; E_z = 0 \quad (3.7)$$

Würde man jetzt eine zeitlich konstante Spannung an die Stäbe anlegen (z. B. $\Phi_0 = \text{const.} > 0$) würde ein Ion, das in z-Richtung in den Quadrupol eintritt in der xz-Ebene eine Oszillationsbewegung um die z-Achse durchführen. Aufgrund des positiven Vorzeichens von E_y würde das Ion allerdings in der yz-Ebene kontinuierlich abgelenkt und beim Aufprall auf eine der Elektroden verloren gehen. Das gleiche gilt umgekehrt für $\Phi_0 = \text{const.} < 0$. Bei konstantem Potential wirkt der Quadrupol also immer in eine Richtung fokussierend und in die Richtung senkrecht dazu defokussierend. Um sowohl in x- als auch in y-Richtung stabile Bahnen zu ermöglichen, wird deshalb ein Potential angelegt, das periodisch sein Vorzeichen ändert. Der Quadrupol wirkt damit in jede Raumrichtung abwechselnd fokussierend und defokussierend. Die praktische Realisierung erfolgt durch Überlagerung einer Gleich- und einer Wechselspannung, wobei $U \ll V$.

$$\Phi_0 = U + V \cdot \cos(\Omega t) \quad (3.8)$$

Damit erhält man für das Potential des idealen linearen Quadrupols:

$$\Phi(\vec{r}, t) = (U + V \cdot \cos(\Omega t)) \cdot \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}. \quad (3.9)$$

Betrachtet man nun ein einfach positiv geladenes Ion, das mit einer konstanten Geschwindigkeit in z-Richtung in den Quadrupol fliegt, lautet die Bewegungsgleichung des Ions:

$$m\ddot{\vec{r}} + e \cdot \vec{\nabla} \Phi(\vec{r}, t) = 0. \quad (3.10)$$

Mit (3.9) folgen die Bewegungsgleichungen für die einzelnen kartesischen Raumkoordinaten:

$$\ddot{x} + \frac{2e}{mr_0^2}(U + V \cdot \cos(\Omega t)) \cdot x = 0, \quad (3.11)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2}(U + V \cdot \cos(\Omega t)) \cdot y = 0, \quad (3.12)$$

$$\ddot{z} = 0. \quad (3.13)$$

Gleichung (3.13) bedeutet, dass das Ion in z-Richtung nicht beschleunigt wird, es behält also seine Anfangsgeschwindigkeit bei. In x- und y-Richtung führt das Ion eine oszillierende Bewegung aus, deren Amplitude und Frequenz von den Spannungseinstellungen am Quadrupol bestimmt wird. Für den Betrieb eines Quadrupols gilt es nun diejenigen Einstellungen von U , V und Ω zu finden, bei denen ein Ion der Masse m den Quadrupol passieren kann. Dazu kann man die Gleichungen (3.11) und (3.12) so umschreiben, dass alle vorkommenden Parameter dimensionslos werden. Mit

$$a = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2}, q = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2} \text{ und } \xi = \frac{\Omega t}{2} \quad (3.14)$$

erhält man:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} + (a + 2q \cdot \cos(2\xi)) \cdot x = 0, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} - (a + 2q \cdot \cos(2\xi)) \cdot y = 0. \quad (3.16)$$

Diese Gleichungen sind Abwandlungen der Mathieschen Differentialgleichungen und haben eine Lösung, die sich in Form einer Fourierreihe darstellen lässt. Für beide Raumrichtungen ergeben sich zwei Klassen von Lösungen, eine stabile und eine instabile. Bei der stabilen Lösung bleibt die Raumkoordinate (x oder y) für $\xi \rightarrow \infty$ beschränkt. In der Praxis ist diese Bedingung sogar noch schärfer, die Raumkoordinate muss zusätzlich immer kleiner als r_0 bleiben, ansonsten würde das oszillierende Ion auf einen Stab treffen und verloren gehen. Die instabile Lösung zeichnet sich dadurch aus, dass $\lim_{\xi \rightarrow \infty} x = \pm\infty$ bzw. in der Praxis zu irgendeinem Zeitpunkt der Ionenbewegung im Quadrupol $x \geq r_0$ wird (analog für y). Ob die Lösung von (3.15) oder (3.16) stabil ist, hängt dabei nur von den Parametern a und q ab. In diesem Parameterraum gibt es verschiedene Bereiche, in denen die Bewegung in x- und y-Richtung gleichzeitig stabil ist. In diesen Bereichen können also Ionen den Quadrupol auf stabilen Bahnen passieren. Für den praktischen Betrieb eines Quadrupols wird in der Regel der Bereich verwendet, der als grau schattierte Fläche in Abbildung 3.2 zu sehen ist.

Bei einem konstant eingestellten Verhältnis von U/V bleibt auch das Verhältnis von a/q konstant. Das bedeutet, Ionen mit unterschiedlichen Massen liegen alle auf einer Geraden mit der Steigung $2U/V$. Da a und q indirekt proportional zur Ionenmasse sind, liegen Ionen mit hoher Masse näher am Ursprung des Koordinatensystems als Ionen mit niedriger Masse. Für die in Abbildung 3.2 eingezeichneten Ionen mit den Massen m_1, m_2 und m_3 kann nur das Ion mit der Masse m_2 auf einer stabilen Bahn durch den Quadrupol fliegen. m_1 ist zu schwer und bewegt sich daher auf einer instabilen Bahn in y-Richtung, m_3 ist zu leicht und wird in x-Richtung aus dem Quadrupol abgelenkt.

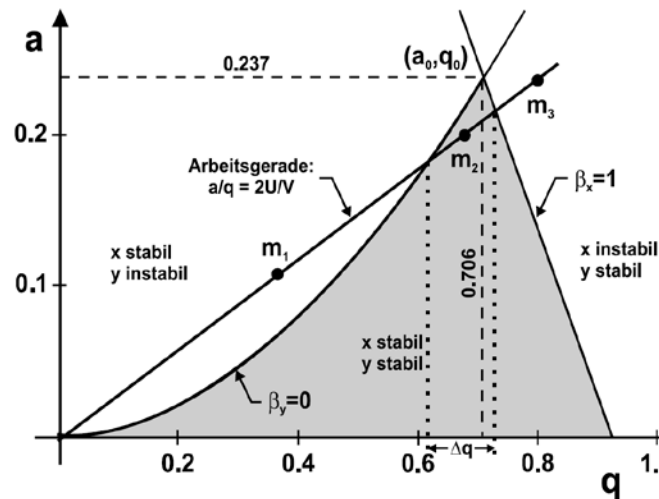


Abbildung 3.2: Erster Stabilitätsbereich (grau schattiert) für die Lösungen der beiden Gleichungen (3.15) und (3.16). Bei festgelegtem Verhältnis von U/V liegen alle Massen auf der eingezeichneten Arbeitsgerade. Für die hier beispielhaft eingezeichneten Massen gilt $m_1 > m_2 > m_3$. (Blaum 2007)

Bei dem Betrieb eines Massenspektrometers möchte man nicht nur eine einzelne Ionenmassen betrachten, sondern ein komplettes Massenspektrum aufnehmen. Das kann man erreichen, wenn man die Spannungsamplituden U und V variiert, das Verhältnis U/V dabei aber konstant lässt. Erhöht man z. B. U und V gleichmäßig wandern alle Massen auf der Arbeitsgeraden in Abbildung 3.2 nach oben. Wenn die Erhöhung der Spannungen groß genug ist, kann m_2 aus dem Stabilitätsbereich herauswandern und bei weiterer Erhöhung m_3 in den stabilen Bereich hineinwandern. Man erhält also ein Massenspektrum von niedrigen zu hohen Massen. Durch Änderung des Verhältnisses U/V lässt sich zudem die Massenauflösung des Quadrupols einstellen. Die Schnittpunkte der Arbeitsgeraden mit den Grenzen des stabilen Bereichs definieren ein Δq und damit direkt auch ein Δm für das gilt, dass alle Ionen mit Massen innerhalb dieses Bereichs auf stabilen Bahnen durch den Quadrupol fliegen. Erhöht man also das Verhältnis U/V , wird die Arbeitsgerade steiler. Damit werden Δq bzw. Δm kleiner, d. h. die Auflösung des Quadrupols wird höher. In der Theorie kann damit die Auflösung beliebig genau werden wenn man U/V so einstellt, dass die Arbeitsgerade genau den Punkt (a_0, q_0) schneidet.

In der Realität gibt es allerdings keinen idealen Quadrupol. Die meisten realen Quadrupolsysteme haben einen runden Stabquerschnitt, da ein solches System deutlich einfacher zu fertigen ist. Zudem sind die Stäbe nicht unendlich lang, was zu Streufeldeffekten am Ein- und Ausgang des Quadrupols führt. Zusätzlich kommen Fertigungsfehler und ungenaue Justage der Stäbe dazu, was dazu führen kann, dass Ionen, die nach der Theorie des idealen Quadrupols eigentlich auf stabilen Bahnen liegen sollten, instabil werden und auf die Stäbe abgelenkt werden. Weitere Verluste können sich ergeben, wenn die Schwingungsamplitude auf einer eigentlich stabilen Bahn größer als r_0 wird. In diesem Fall können auch Ionen auf stabilen Bahnen die Quadrupolstäbe treffen. Die Abmessungen der Stabanordnung sollte deswegen so gewählt werden, dass die maximale Schwingungsamplitude eines Ions auf einer stabilen Bahn kleiner als der halbe Stababstand bleibt (Lee-Whiting und Yamazaki 1971). Ionenverluste im Quadrupol können außerdem dadurch minimiert werden, dass der Ionenstrahl bei Eintritt in den Quadrupol möglichst auf dessen Zentrum fokussiert ist und die einzelnen Ionen möglichst kleine Geschwindigkeitskomponenten in x- und y-Richtung haben. Zu diesem Zweck sind in

AIMS-H₂O zwei Oktopol Stabsysteme als Linsen vor dem Quadrupol in den Ionenstrahl eingesetzt, um ihn bestmöglich zu fokussieren.

3.1.2 Aufbau des Massenspektrometers

Das Herzstück von AIMS-H₂O ist das Massenspektrometer mit dem linearen Quadrupol sowie den Ionenlinsen zum Nachweis der in der Ionenquelle erzeugten Ionen. Das Massenspektrometer mit der dazugehörigen Vakuumkammer und der elektrischen Ansteuerung der Oktopole und des Quadrupols wurde als betriebsfertige Komponente von der Gruppe um Prof. Greg Huey (THS Instruments, Georgia University of Technology) gekauft. Prinzipiell funktioniert das Instrument so, dass ein Ionenstrom über drei Druckstufen fokussiert wird und die Ionen danach im Quadrupol wie oben beschrieben nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt werden.

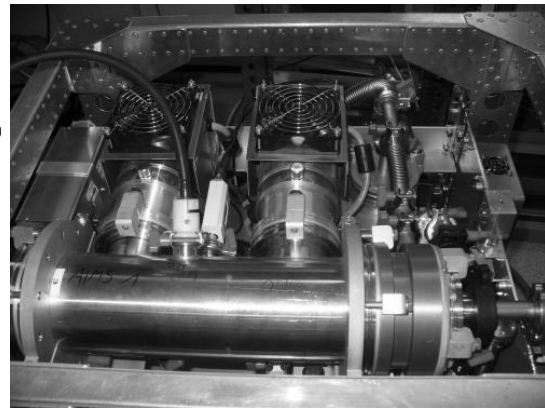
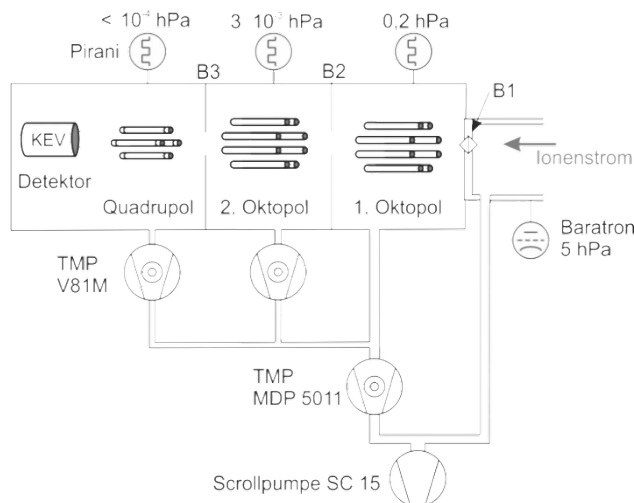


Abbildung 3.3: Links: Skizze der Vakuumkammer des Massenspektrometers. Die drei Kammern des Spektrometers mit den beiden Oktopol Stabsystem und dem Quadrupol mit Detektor werden über drei Turbomolekularpumpen und eine Scrollpumpe differentiell abgepumpt. Rechts: Foto der Vakuumkammer mit den beiden direkt angeflanschten V81M Turbomolekularpumpen. In dem golden farbigen Zylinder auf der rechten Seite befindet sich der erste Oktopol. In der Edelstahlkammer folgen dann weiter nach links der zweite Oktopol und die Quadrupolkammer.

Die Vakuumkammer besteht aus drei Unterkammern die jeweils durch Lochblenden voneinander getrennt sind (Abbildung 3.3). Die Anordnung der Kammern besteht dem Ionenstrom folgend aus dem 1. Oktopol, dem 2. Oktopol und dem Quadrupol mit Detektor. Das System wird differentiell gepumpt, wobei die verschiedenen Drücke in den einzelnen Kammern werden über ein mehrstufiges Pumpsystem hergestellt. Die Ionenquelle ist mit einer Scrollpumpe (SC15D, Oerlikon Leybold) verbunden. Die Pumpe hat eine nominelle Saugleistung von etwa 250 l/min. Diese Pumpe dient gleichzeitig als Vorpumpe für eine MDP 5011 Turbomolekularpumpe (Alcatel Hochvakuumtechnik GmbH). Sie pumpt die Kammer mit dem ersten Oktopol und dient ihrerseits als Vorpumpe für zwei weitere Turbomolekularpumpen (V 81-M, Varian), die direkt an die 2 Oktopolkammer bzw. die Quadrupolkammer angeflanscht sind. Die MDP 5011 hat ein nominelles Saugvermögen von 7,5 l/s bei einem minimal erreichbaren Druck von 10^{-6} hPa. Die V 81-M Pumpen haben ein Saugvermögen von 77 l/s und können theoretisch einen Druck von $< 5 \cdot 10^{-10}$ mbar erreichen. Der Druck in der Ionenquelle wird von einem Baratron[®] Drucksensor (Typ 727A12TGA2F8,

MKS Instruments) gemessen, der einen Messbereich von 0,05 bis 130 hPa bei einer vom Hersteller angegebenen Messgenauigkeit von 0,5% des Messwertes besitzt. Dieses Drucksignal wird als Regelparameter für die Druckregelung im Massenspektrometer verwendet (siehe auch Abschnitt 3.4.6.1). In den anderen drei Kammern wird der Druck jeweils mit einem Pirani Drucksensor (AP2004, Alcatel Hochvakuumtechnik GmbH) gemessen. Diese Sensoren haben einen Messbereich von $5 \cdot 10^{-4}$ hPa bis 1000 hPa, also einen deutlich größeren Bereich als der Baratron. Die Messgenauigkeit der Pirani Röhren ist allerdings deutlich geringer ($\pm 15\%$ bei 10^{-3} bis 100 hPa, $\pm 50\%$ sonst). Der Druck in der Quadrupolkammer liegt sowohl im abgepumpten Zustand als auch im Messbetrieb außerhalb des Messbereichs des an dieser Kammer angebrachten Pirani Drucksensors. Er beträgt also weniger als $5 \cdot 10^{-4}$ hPa. Das Signal dieses Sensors dient zum einen als Kontrollgröße um sicherzustellen, dass die Pumpen voll funktionsfähig sind und sich kein grobes Leck in der Kammer befindet. Zum anderen dient es als Trigger für einen Mechanismus zur Sicherheitsabschaltung der Hochspannungen an Quadrupol und Detektor. Steigt der Druck, der von diesem Sensor gemessen wird, über einen bestimmten Schwellwert, schalten sich automatisch alle Hochspannungen in der Kammer ab um Überschlüge und eine mögliche Beschädigung des Detektors zu verhindern. Die Dimensionen der Vakuumkammer und der darin verbauten Komponenten sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Dimensionen der Vakuumkammer und der darin verbauten Komponenten. Für die Lochblenden ist in der ersten Spalte der Durchmesser des Lochs eingetragen, bei den Stabsystemen von Okto- und Quadrupol der Durchmesser eines einzelnen Stabs.

	Durchmesser/mm	Länge/mm
Vakuumkammer	132	448
Lochblende B1	0,61	0,30
1. Oktopol	3,18	51
Lochblende B2	2,18	1,27
2. Oktopol	3,18	39
Lochblende B3	2,64	0,76
Quadrupol	9,53	200
Pre- und Postfilter	9,53	20
Detektor	20	50

3.1.3 Ionenoptik, Massenselektion und Detektion der Ionen

In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise der einzelnen Komponenten des Massenspektrometers entlang des Ionenstroms erklärt. Auf der rechten Seite in Abbildung 3.4 ist der Ionenstrom aus der Ionenquelle mit einem roten Pfeil angedeutet. Die Ionen kommen direkt aus der Ionenquelle die an der rechten Seite an das Massenspektrometer angeflanscht ist. Die Ionenoptik zur Fokussierung des Ionenstrahls besteht aus den beiden Oktopolen und den drei Blenden (B1, B2 und B3). Über die erste Lochblende (B1) gelangen die Ionen in die Kammer mit dem ersten Oktopol. Diese Lochblende erfüllt dabei vier Funktionen. Sie dient erstens als kritische Düse, die dafür sorgt, dass der Ionenstrom in die Vakuumkammer konstant gehalten wird. Damit ergibt sich direkt die zweite Funktion der Blende als Druckstufe. Die Druckdifferenz zwischen der Ionenquelle und dem ersten Oktopol ist dabei

mehr als eine Größenordnung. Als dritte Funktion ist die fokussierende Wirkung der Blende aufgrund des kleinen Durchmessers der Blendenöffnung zu nennen. Viertens können Ionen durch Anlegen einer Spannung (U_{B1} in Abbildung 3.4) gezielt aus der Ionenquelle extrahiert werden, was zu einer deutlichen Erhöhung der Zählraten führt. In der ersten Kammer bewegen sich die Ionen durch den Oktopol in Richtung der zweiten Lochblende (B2). Wie in Abbildung 3.4 skizziert besteht der Oktopol aus 8 kreisförmig angeordneten Stäben. Ähnlich wie beim Quadrupol sind an den Stäben eine Gleich- und eine Wechsellspannung überlagert (U_{O1_DC} und U_{O1_RF} in Abbildung 3.4). Die Wechsellspannung sorgt für eine Fokussierung des Ionenstrahls auf die nächste Lochblende (Schröppel 2011). Darüber hinaus erzeugt die Spannungsdifferenz zwischen U_{B1} und U_{O1_DC} ein Potentialgefälle, das den Ionenstrahl je nach Vorzeichen entweder abbremst oder beschleunigt. Das gleiche gilt für die Differenz zwischen U_{O1_DC} und der Blende B2, die mit der Gehäusemasse verbunden ist. Da in dieser Kammer der Druck (und damit die Teilchendichte) noch vergleichsweise hoch ist, kann mit den DC Spannungen in dieser Kammer die Stoßwahrscheinlichkeit der Ionen mit neutralen Molekülen gesteuert werden. Der gewünschte Grad der sich daraus ergebenden Fragmentierung wird dabei so eingestellt, dass man möglichst hohe Sensitivität bei minimalem Hintergrundsignal erreicht. Die neutralen Moleküle werden allein durch die Druckdifferenz zwischen den einzelnen Kammern beschleunigt. Erfahren die Ionen eine zusätzliche Beschleunigung relativ zu den neutralen Molekülen, steigt die Stoßwahrscheinlichkeit an. Bei höherer Beschleunigung der Ionen werden größere Ionencluster vermehrt aufgespalten und man detektiert kleinere Ionenfragmente. Diese Kammer wird deshalb Kollisions-Dissoziations-Kammer (KDK) genannt.

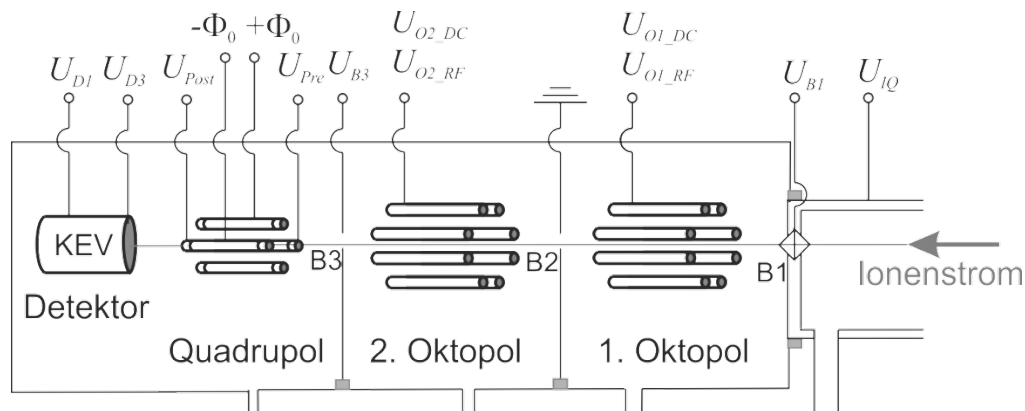


Abbildung 3.4: Skizze der Komponenten der Vakuumkammer mit den Bezeichnungen der Spannungen, die an die einzelnen Blenden und Stabsysteme angelegt werden können.

Nach Passieren von B2 fliegen die Ionen in eine Kammer mit einem zweiten Oktopol, der baugleich zum ersten ist. Hier wird der Ionenstrahl weiter fokussiert und beschleunigt bzw. abgebremst. Letztlich kommen die Ionen nach der dritten Lochblende B3 in die Kammer mit dem Quadrupol (GP-203D, Extrel CMS, LLC) wo sie nach dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Prinzip nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt werden. Entsprechend der Theorie zum linearen Quadrupol setzt sich die am Quadrupol angelegte Spannung Φ_0 aus der Überlagerung einer Gleichspannung U und einer Wechsellspannung V mit der Frequenz Ω zusammen. Für den hier verwendeten Quadrupol ist Ω konstant bei 2,1 MHz. Für die Messung unterschiedlicher Ionenmassen werden U und V bei konstantem Verhältnis variiert. Die Spannungen werden von der sogenannten RF-Box (Extrel QC150 Oszillator mit einem Steuerungsboard von THS Instruments) erzeugt, in der ein Spulensystem

zusammen mit dem Quadrupol einen Hochspannungsschwingkreis bei der Frequenz Ω bilden. Typische Spannungswerte für U und V sind in Abbildung 3.5 in Abhängigkeit der Ionenmasse dargestellt, die bei diesen Einstellungen den Quadrupol auf einer stabilen Bahn passieren kann. Die Spannungen wurden beispielhaft für die Massen 20 amu und 100 amu gemessen. Das Verhältnis U/V ist konstant und liegt bei der hier eingestellten Auflösung bei etwa 0,058. In dem hier relevanten Massenbereich von etwa 10 bis 100 amu (siehe auch Abschnitt 3.2.3) variiert U von 20 bis 180 V, V von 250 bis 3100 V (Abbildung 3.5). Da bei dem Ionisationsprozess fast ausschließlich einfach geladene Ionen entstehen, ist das Masse-zu-Ladungsverhältnis in dieser Arbeit praktisch identisch mit der Ionenmasse. Deshalb wird im Folgenden nur noch von der Ionenmasse als Messgröße gesprochen.

Um Ionenverluste im Quadrupol zu minimieren, ist dieser zusätzlich mit einem sogenannten Pre-Filter und einem Post-Filter ausgestattet. Das sind jeweils zusätzliche kleine Quadrupolstäbe mit einer Länge von etwa 2 cm, die direkt vor und hinter dem Quadrupol angebracht und elektrisch gegen ihn isoliert sind. Durch Anlegen einer Gleichspannung (-39 V bis +39 V) an diese Stabsysteme können die Streufelder, die an den Enden der Quadrupolstäbe entstehen, teilweise abgeschirmt werden (Extrel 2013), wodurch die Transmissionseigenschaften des Quadrupols verbessert werden.

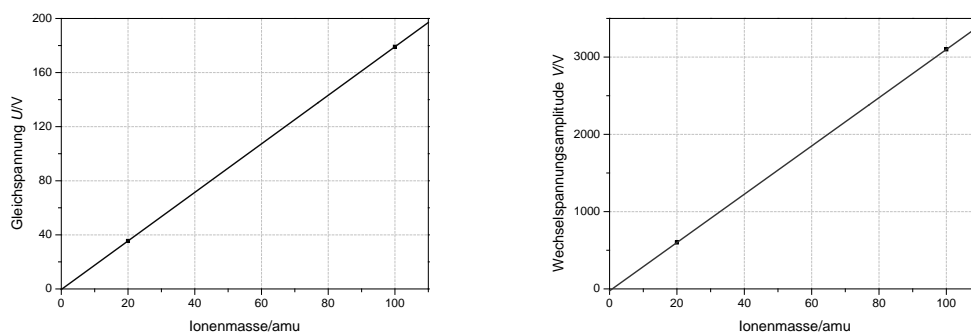


Abbildung 3.5: Gleichspannung U (links) und Wechsellspannungsamplitude V (rechts) am Quadrupol in Abhängigkeit der Ionenmasse.

Die nach Masse selektierten Ionen werden dann mit einem Kanalelektronenvervielfacher (KEV, ITT CERAMAX 7550M, ITT Power Solutions) nachgewiesen. Der Detektor beruht auf dem Prinzip, dass die Ionen, die den Quadrupol passiert haben, Elektronen aus einem Kathodenmaterial herausschlagen. Diese Primärelektronen werden dann zu einer Anode hin beschleunigt und lösen dabei Sekundärelektronen aus dem Material heraus. So entsteht aus einem auftreffenden Ion eine Elektronenlawine, die als Stromimpuls gemessen wird. Zwischen dem Ausgang des Quadrupols und der Kathode des KEV werden die Ionen aufgrund der hohen Spannung an der KEV Kathode ($U_{D3} \approx -2500$ V) stark beschleunigt. Im Vergleich zu den Spannungsdifferenzen von wenigen 100 V, die der Ionenstrahl bis zu diesem Zeitpunkt durchlaufen hat, erhalten die Ionen in diesem Abschnitt also den mit Abstand größten Teil ihrer kinetischen Energie. Hat ein Ion ein Primärelektron aus der Kathode herausschlagen, wird dieses in Richtung der Anode beschleunigt, an der die Spannung $U_{D1} \approx 50$ V angelegt ist. Aufgrund der trichterförmigen Geometrie trifft es auf dem Weg zur Anode wieder auf die Wand und kann dort Sekundärelektronen auslösen. Diese lösen wiederum weitere Elektronen aus der Wand. Bei der so erzeugten Elektronenlawine kommen im Schnitt etwa $3 \cdot 10^7$ Elektronen pro anfangs eingeschlagenem Ion an der Anode an (Schäuble 2011). Die Elektronenlawine erzeugt dann einen Strompuls, der nach Durchlaufen

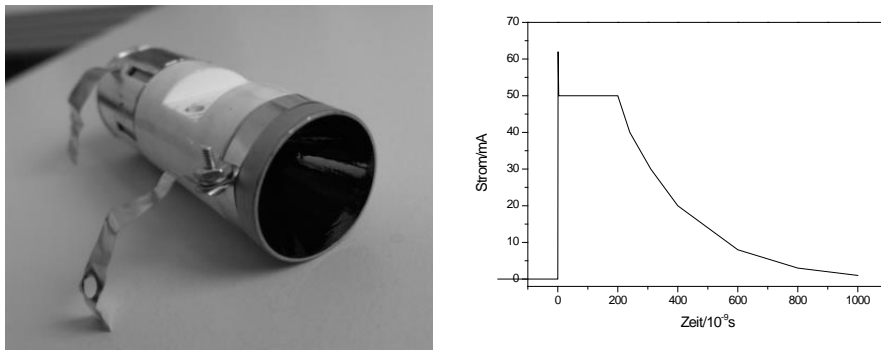


Abbildung 3.6: Bild des KEV (links). Die dunkle Fläche ist das Material, aus dem die Elektronen herausgeschlagen werden. Im rechten Bild ist der gemessene Zeitverlauf eines Stromimpulses dargestellt, der von einem auftreffenden Ion erzeugt wird.

eines Vorverstärkers als Pulssignal von einer Messkarte (NI-6218, National Instruments) detektiert wird. Die typische Form eines solchen Pulses ist in Abbildung 3.6 rechts dargestellt. Die Länge dieses Strompulses begrenzt dabei die maximal mögliche Zählrate (= Ionenaufschläge am Detektor pro Sekunde) des Detektors, da das Stromsignal nach einem Impuls wieder auf einen gewissen Schwellwert abgeklungen sein muss. Der Mindestabstand zwischen zwei Impulsen die gerade noch getrennt detektiert werden können wird Totzeit genannt. Findet innerhalb der Totzeit nach einem Impuls ein zweites Ereignis statt, „verliert“ der Detektor dieses. In diesem Fall ist die von der Messkarte registrierte Zählrate also geringer als die tatsächliche Anzahl der Ionen die auf den Detektor auftreffen. Die Grafik in Abbildung 3.6 rechts zeigt, dass das Plateau eines Zählimpulses ziemlich genau 200 ns lang ist. Dieser Wert kann also Untergrenze für die Totzeit angenommen werden. In der Realität liegt die Totzeit wahrscheinlich eher bei etwa 300 ns, was einer maximalen Zählrate von etwa $3,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ entspricht. Im Gegensatz zur klassischen chemischen Ionisations-Massenspektrometrie, bei der die Zählraten der gezielt erzeugten Edukt-Ionen diese Größenordnung erreichen können, sind die mit AIMS-H₂O gemessenen Zählraten jedoch durchgängig mehr als eine Größenordnung unter diesem Maximalwert. Eine Totzeitkorrektur beim Vergleich verschiedener Zählraten ist also nicht notwendig.

3.1.4 Messmoden des Massenspektrometers

Das Massenspektrometer kann in zwei unterschiedlichen Messmoden betrieben werden. Im *scan*-Modus werden U und V in kleinen Schritten sukzessive erhöht. Jede Spannungseinstellung wird dabei für einen kurzen Moment konstant gehalten und die Ionenzählereignisse über diesen Zeitraum integriert. Dieser Integrationszeitraum ist die sogenannte *dwell-time*, die im *scan*-Modus typischerweise um die 50 ms beträgt. Durch das gleichmäßige Erhöhen der Spannungen am Quadrupol wandern die Ionenmassen nacheinander auf der Arbeitsgerade durch den Stabilitätsbereich des Quadrupols. Man erhält somit ein massenabhängiges Spektrum der Ionenzählrate. Dieser Modus wird genutzt um herauszufinden welche Arten von Ionen überhaupt vorhanden sind und um die Häufigkeiten der einzelnen Ionen direkt vergleichen zu können. Der zweite Modus ist der sogenannte *hop*-Modus. Dabei legt man von vornherein eine beschränkte Anzahl an Ionen fest (mit der verwendeten Software typischerweise 1 bis 16), die durch den Quadrupol durchgelassen

werden sollen. Der Quadrupol steuert dann nacheinander die Spannungseinstellungen an, die genau diese Ionen den Quadrupol passieren lassen. Das System benötigt bei einem solchen Spannungssprung eine gewisse Zeit um die neue Spannung einzustellen. Die Wartezeit bis das neue Messintervall beginnen soll, kann über die sogenannte *settle-time* eingestellt werden. Sie liegt im *hop*-Modus standardmäßig bei 25 ms. Die *dwell-time*, in der das Massenspektrometer dann tatsächlich die Ionenzählrate bestimmt, liegt in diesem Modus standardmäßig bei 100 ms. Eine Verringerung dieser Zeit bedeutet zwar eine höhere zeitliche Auflösung, allerdings steigt durch die geringere Integrationszeit auch die statistische Unsicherheit der Ionenzählrate und somit das Rauschen des Messsignals. Für die Messung im Flug muss also eine möglichst gute Balance zwischen Zeitauflösung und Qualität des Messsignals gefunden werden. Die Zeiten können für verschiedene Massen auch unterschiedlich gewählt werden. Für reine Kontrollparameter werden die Zeiten dabei kürzer gewählt als für die Ionen aus denen später die Wasserdampfkonzentration berechnet wird. Die für AIMS-H₂O gewählten Werte sind in Abschnitt 3.4.6.2 aufgelistet.

Die Ionenzählraten und weiteren Geräteparameter werden über die NI-6218 Messkarte an den zentralen Rechner des Massenspektrometers weitergegeben, wo sie aufgezeichnet und visualisiert werden. Das geschieht mit Hilfe einer von THS Instruments eigens für das Massenspektrometer erstellten grafischen Benutzeroberfläche, die nicht nur eine reine Visualisierung erlaubt sondern auch Steuerungsmöglichkeiten beinhaltet. So kann man über den Rechner zwischen den beiden Messmoden wechseln und Parameter wie *dwell*- und *settle-time* sowie die Massen im *hop*-Modus einstellen. Außerdem muss durch die Einstellung des Massenspektrometers festgelegt werden, ob positive oder negative Ionen detektiert werden sollen. Man kann mit etwas Aufwand zwischen beiden Ionenspezies umschalten, es sind aber immer nur Ionen einer Spezies gleichzeitig messbar. Zum Umschalten zwischen positiver und negativer Mode müssen die DC-Spannungen der Ionenoptik und die Beschleunigungsspannungen im Quadrupol invertiert bzw. neu eingestellt werden. Darüber hinaus müssen die HV-Potentiale am Detektor so eingestellt werden, dass negative Ionen zum Detektor hin beschleunigt werden. Das wird über den Anschluss an eine alternative positive Hochspannungsversorgung ermöglicht. Aufgrund der aufwendigen Neueinstellung des Geräts ist es in der Praxis aber nicht sinnvoll während einer Messung zwischen den Ionenspezies hin- und herzuschalten.

3.2 Ionenquelle

Die Ionenquelle ist ein wesentlicher Bestandteil des Massenspektrometers, da dort die Ionen erzeugt werden, die später im Quadrupol zum Nachweis von Spurengasen detektiert werden. Um das Massenspektrum zu verstehen, ist das Verständnis der Art der Ionenentstehung und der Wechselwirkung zwischen Ionen und neutralen Molekülen essentiell. In der Massenspektrometrie werden hauptsächlich zwei verschiedene Prinzipien zur Ionenerzeugung verwendet. Eine übliche Technik ist die Ionisation eines Gases durch radioaktive Strahlung, wobei in der Regel ein meist α -Strahler wie ²¹⁰Po (z. B. Jurkat et al. 2010; Roiger et al. 2011) oder ²⁴¹Am (z. B. Thornberry et al. 2013) verwendet wird. Alternativ können die Ionen auch durch eine elektrischen Gasentladung erzeugt werden (z. B. Hunt et al. 1975; McLuckey et al. 1988).

Bei der Erzeugung von Ionen durch α -Strahlung werden Gasmoleküle durch Stöße mit den He-Kernen ionisiert, die von einem α -Strahler emittiert werden. Dabei wird das Gas an einer Folie vorbeigeleitet, die geringe Mengen an ^{210}Po (z. B. Huey et al. 1998; Roiger et al. 2011; Schäuble 2011; Thornberry et al. 2013) enthält. Beim Zerfall von ^{210}Po entstehen α -Partikel mit einer kinetischen Energie von etwa 5,5 MeV (Karraker et al. 1951). Diese Energie ist deutlich größer als die typischen Ionisierungsenergien der Gasmoleküle, die in der Größenordnung von einigen zehn eV liegen. Ein α -Partikel kann auf seinem Weg also eine Vielzahl von Gasmolekülen ionisieren. Der Vorteil dieser Technik ist, dass man mit relativ geringem Aufwand eine sehr zuverlässige und langzeitstabile Ionenquelle realisieren kann. Nachteil dabei ist, dass die Handhabung des radioaktiven Materials hohe Anforderungen an die Sicherheitsstandards im Labor mit sich bringt. Für den Betrieb eines Messinstruments im Flugzeug ist die luftfahrttechnische Zulassung außerdem deutlich schwieriger, wenn das Instrument radioaktive Substanzen beinhaltet.

Das Prinzip, das auch für die Erzeugung der Ionen bei AIMS-H₂O verwendet wird, ist die Ionisierung mittels einer elektrischen Gasentladung. Dabei wird eine Gleich- oder Wechselspannung zwischen einer Kathode und einer Anode angelegt. Je nach Druck in der Ionenquelle und geometrischer Anordnung der Elektroden wird eine bestimmte Spannung benötigt um eine Gasentladung zu erzeugen. Typischerweise wird die Form der Entladung in Koronaentladung und Glimmentladung unterteilt. Die Koronaentladung ist eine Gasentladung, die bei Atmosphärendruck mit Spannungen knapp unter der Schwelle der Entstehung eines Lichtbogens zu beobachten ist (z. B. Kürten et al. 201; Dzidic et al. 1976). Bei kleinerem Druck (etwa 0,1 bis 10 mbar) und Spannungen unterhalb der Schwelle zum Lichtbogen, ist die Glimmentladung der dominante Entladungsmechanismus (Demtröder 2002). Ionenquellen in dem Druckbereich von etwa 0,5 – 15 mbar sind oft in Form einer Hohlkathode realisiert und eignen sich insbesondere für Anwendungen bei denen möglichst selektiv ionisiert werden soll (z. B. McLuckey et al. 1988; Guzowski et al. 1999). Diese Ionisierungstechnik ist zwar nicht so stabil wie die durch radioaktive Strahlung, aufgrund des Sicherheitsaspekts und der freien Gestaltungsmöglichkeit im Design wurde aber letztlich diese Methode für AIMS-H₂O gewählt.

3.2.1 Gasentladungsenquelle für AIMS-H₂O

Für das hier beschriebene Massenspektrometer AIMS-H₂O wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Gasentladungsenquelle entwickelt, in der Luft bei einem Arbeitsdruck von etwa 1-10 mbar ionisiert wird. Die Wahl des Druckbereichs stützt sich dabei auf die Erfahrungen, die von Thornberry et al. (2013) mit dem Wasserdampf-Massenspektrometer (WV-CIMS) von der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) gemacht wurden. Dort wurde die Ionenquelle mit einem Druck von 1,6 mbar bei einem Fluss von etwa 60 sccm betrieben. Im Gegensatz zu der Gasentladungsenquelle die für AIMS-H₂O verwendet wird, findet die Ionisation bei dem WV-CIMS allerdings mit einer ^{241}Am Ionenquelle statt. Die Druck- und Flussparameter sind daher zwar nicht direkt übertragbar aber sie liefern einen groben Richtwert für die Parameter von AIMS-H₂O.

Die Anordnung der Elektroden der Gasentladungsenquelle für AIMS-H₂O wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Kürten et al. (201) gewählt. Die Idee dabei ist, dass eine Gasentladung

zwischen der Spitze einer Goldnadel (Moxom SP-X Gold, Moxom Acupuncture GmbH) und einer planaren Gegenelektrode stattfindet. Die Goldnadel wird dabei auf ein elektrisches Potential von einigen kV gegenüber der Gegenelektrode gesetzt. Abbildung 3.7 zeigt einen Schnitt durch die Gasentladungsquelle von AIMS-H₂O. Der Gasstrom verläuft in diesem Bild von rechts nach links. Die Ionenquelle besteht aus einem Edelstahl T-Stück mit drei verschiedenen Verbindungselementen. Auf der linken Seite befindet sich ein KF40 Flansch, über den die Ionenquelle mit dem Massenspektrometer verbunden ist. Oben ist ein CF16 Flansch angebracht, an den die Durchführung zur elektrischen Verbindung der Hochspannungsversorgung mit der Goldnadel montiert wird. Auf der rechten Seite befindet sich ein KF16 Flansch über den die Einlassleitung für das Proben- bzw. Kalibrationsgas angeschlossen ist.

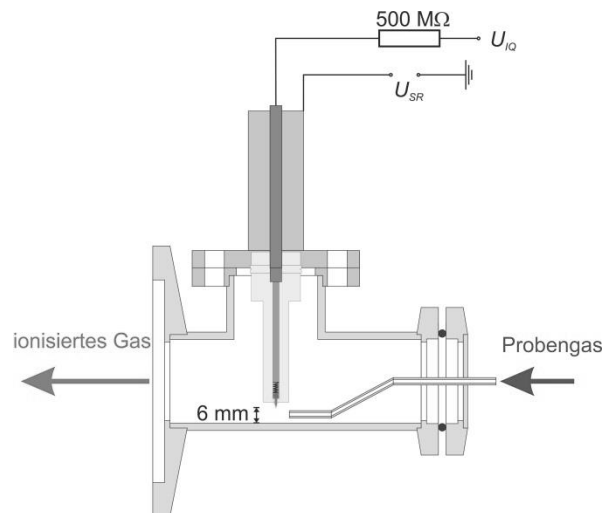


Abbildung 3.7: Schnitt durch die Ionenquelle von AIMS-H₂O. Das neutrale Probengas wird von rechts durch ein 1/8“ Rohr direkt durch das elektrische Feld zwischen der Goldnadel und der Rohrwand geleitet. Das ionisierte Gas wird dann weiter in das Massenspektrometer geleitet.

In diesem Aufbau wird die Goldnadel auf ein positives Potential relativ zur Rohrwand gebracht. Die Goldnadel entspricht hier also der Anode, die Wand des Strömungsrohrs ist die Kathode. Zur Erzeugung der benötigten Hochspannung wird ein Miniaturn-Hochspannungsmodul (DPp 100 504 24 5 M, iseg Spezialelektronik GmbH) verwendet, das eine maximale Spannung von +10 kV bei maximal 0,5 mA erzeugen kann. Die Ionenquelle wird hier bei Spannungen bis +5kV betrieben. Über eine Hochspannung-Vakuumdurchführung (SHV 20, VACOM GmbH) ist das Hochspannungsmodul mit der Halterung der Goldnadel verbunden. Die Halterung besteht aus einem zylinderförmigen PEEK Stück, in das in der Mitte Löcher mit verschiedenen Durchmessern gebohrt wurden (hellgrau in Abbildung 3.7, detaillierte Zeichnung in Anhang A1). Gleichzeitig dient der PEEK Zylinder als Isolator, der verhindert, dass die Gasentladung an einer anderen Stelle als zwischen Nadelspitze und Rohrwand stattfindet. Die Befestigung des Zylinders an der Vakuumdurchführung ist mit zwei PTFE-Schrauben (M2) an der Oberseite des Zylinders realisiert. Diese werden in Gewindebohrungen im Zylinder geschraubt und stellen damit einen Druckkontakt zwischen dem Zylinder und dem vakuumseitigen Kontakt der Durchführung her. Über die Länge der PEEK Halterung wird außerdem der Abstand zwischen der Goldnadel und der Rohrwand festgelegt. Für diesen Aufbau liegt der Abstand bei etwa 6 mm. Der elektrische Kontakt zwischen der Vakuumseite der Hochspannungsdurchführung und der Goldnadel wird über einen metallischen Draht und eine kleine Feder hergestellt. Die

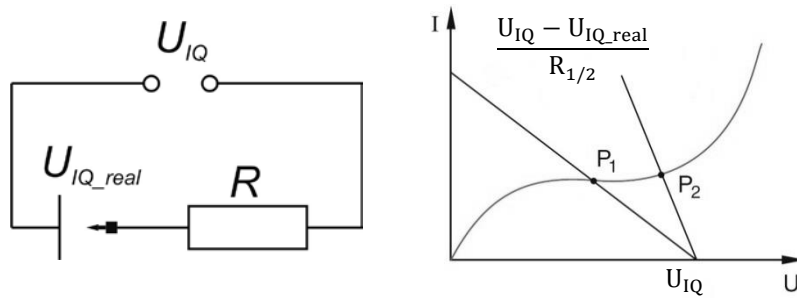


Abbildung 3.8: Links: vereinfachte Schaltskizze der Ionenquelle mit einem Widerstand R , der in Reihe geschaltet ist. Rechts: Skizzierte $I(U)$ Kennlinie einer unselbstständigen Gasentladung. Die Punkte P_1 und P_2 sind die stabilen Arbeitspunkte für zwei unterschiedliche Widerstände R_1 und R_2 . (aus Demtröder 2002)

Vorspannung der Feder soll gewährleisten, dass der elektrische Kontakt zwischen Durchführung und Goldnadel nicht durch Erschütterungen unterbrochen wird.

Zwischen dem Hochspannungsmodul und der Goldnadel wurde außerdem ein Widerstand von $500\text{ M}\Omega$ eingesetzt (Abbildung 3.8, links). Dieser soll verhindern, dass der elektrische Widerstand zwischen Nadel und Rohrwand durch eine selbstständige Vervielfachung der Ladungsträger im Gas zusammenbricht (selbstständige Entladung). Abhängig von der Stromstärke I fällt ein Teil der von der Hochspannungsversorgung erzeugten Spannung U_{IQ} über dem Widerstand R ab. Der Rest der Spannung U_{IQ_real} erhält die tatsächliche Gasentladung aufrecht. Für die Konfiguration der Ionenquelle mit $U_{IQ} = 5\text{ kV}$ und $R = 500\text{ M}\Omega$ bedeutet das, dass der maximale Stromfluss auf $0,01\text{ mA}$ begrenzt ist. Über die Wahl des Widerstands lässt sich so der Arbeitspunkt definieren, bei dem die Gasentladung betrieben werden soll. In Abbildung 3.8 sieht man auf der rechten Seite eine skizzierte $I(U)$ Kennlinie einer Gasentladung (rote Linie) und Widerstandsgeraden für zwei verschiedene Widerstände R_1 und R_2 . Die Widerstandsgerade ergibt sich dabei aus dem Zusammenhang

$$U_{IQ_real} = U_{IQ} - R \cdot I. \quad (3.17)$$

Der Arbeitspunkt ergibt sich dann aus dem Schnittpunkt der $I(U)$ Kennlinie mit der Widerstandsgeraden (P_1 und P_2 in Abbildung 3.8 für die Widerstände R_1 und R_2).



Abbildung 3.9: Links: Gesamtaufbau der Gasentladungsquelle mit angeschlossener Einlassleitung. Mitte: Hochspannungsdurchführung mit montierter PEEK Halterung für die Goldnadel. Rechts: Goldnadel.

Der Aufbau der Ionenquelle erlaubt darüber hinaus das Strömungsrohr, also das Gehäuse der Ionenquelle auf ein wählbares Potential U_{SR} zwischen -250 V und +250 V zu setzen. Diese beeinflusst den Potentialunterschied zwischen Goldnadel und Rohrwand kaum, ist aber wichtig um die gebildeten Ionen aus der Ionenquelle zu extrahieren und gerichtet in das Massenspektrometer zu leiten. In Abbildung 3.9 ist die fertig aufgebaute Ionenquelle für AIMS-H₂O (links), die Hochspannungsdurchführung mit der angeschraubten PEEK Halterung (mitte) und die Goldnadel (rechts) gezeigt.

3.2.2 Mechanismus der Gasentladung

In diesem Abschnitt wird versucht, von den Bedingungen in der Ionenquelle und deren Bauform auf den Mechanismus der Gasentladung zu schließen. Aufgrund der geschlossenen Bauform ist es nicht möglich einen optischen Eindruck von der Entladungswolke zu bekommen. Der einzig messbare Effekt ist die Anzahl der erzeugten Ionen, die mit dem Massenspektrometer detektiert werden und deren Abhängigkeit von der Spannung zwischen Nadel und Rohrwand. Der Druckbereich, in dem die Ionenquelle für AIMS-H₂O im Normalfall betrieben wird liegt zwischen 3 und 15 hPa. Legt man an die Goldnadel ein Potential von $U_{IQ} = +5 \text{ kV}$ an bedeutet das bei einem Elektrodenabstand von 6 mm, dass in der Ionenquelle mittlere Feldstärken der Größenordnung 10^6 V/m herrschen. Die sehr feine Nadelspitze führt allerdings dazu, dass die Feldstärken in direkter Nähe der Nadel deutlich höher sind als die mittlere Feldstärke.

Eine Bogenentladung als möglicher Entladungsmechanismus kann aufgrund der elektronischen Schaltung der Ionenquelle ausgeschlossen werden. Da bei dieser Entladungsform die Leitfähigkeit des ionisierten Gases aufgrund der sehr hohen Ladungsträgerdichte stark ansteigt, hätte dies einen sehr großen Stromfluss zur Folge. Typische Ströme für Bogenentladungen liegen im Bereich von wenigen Ampere (Becken und Seeliger 1935). Aufgrund der Strombegrenzung auf 0,1 mA durch den zusätzlich eingebauten Widerstand kann in dieser Ionenquelle kein solcher Lichtbogen entstehen. Der Druckbereich in dem die Ionenquelle betrieben wird liegt eher im Regime der sogenannten Glimmentladung. Typische Druckbereiche für die Glimmentladung sind in der Literatur meist mit $< 10 \text{ hPa}$ (Demtröder 2002; Gerthsen 2006) oder weniger angegeben (z. B. Scheibel et al. 1981; McLuckey et al. 1988; Rahman et al. 2008). Der Druck in der Ionenquelle liegt also eher an der oberen Grenze dieses Druckbereichs. Die Glimmentladung hat typischerweise eine Schichtstruktur, in der sich Bereiche mit Plasma und nichtleuchtendem Gas abwechseln. Als Vorstufe der Glimmentladung bei niedrigeren Spannungen kommt auch die Dunkelentladung als möglicher Mechanismus in Frage. Bei dieser Entladungsform reicht die Anzahl der freien Ladungsträger nicht aus, um eine Leuchterscheinung durch Stöße von Elektronen mit Ionen zu verursachen. Für eine sichere Unterscheidung zwischen beiden Entladungsformen müsste man die Ionenquelle entweder mit einem optischen Fenster ausstatten oder in einem dafür konzipierten Versuchsaufbau eine $I(U)$ Kennlinie der Entladung aufnehmen. Beides liegt nicht im Fokus dieser Arbeit.

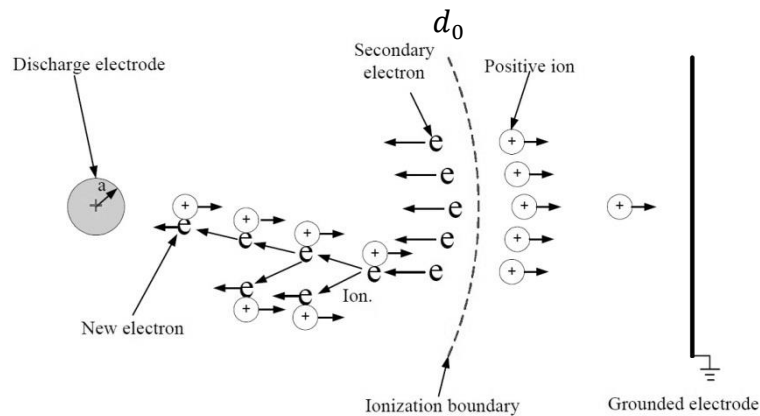


Abbildung 3.10: Skizze einer Corona-Gasentladung zwischen einer positiv geladenen Punktelektrode und einer geerdeten Rohrwand. Die Elektrodengeometrie ist fast identisch zu der hier verwendeten Ionenquelle. Der Bereich mit einem Abstand $< d_0$ zur Nadel ist nicht maßstabsgetreu und eigentlich deutlich kleiner als der Elektrodenabstand. Details zum Ionisationsprozess im Text. (aus Chen 2002)

Für Drücke von mehr als einigen wenigen hPa kann die Glimmentladung bei hohen Spannungen in eine Corona-Entladung übergehen. Ionenquellen die auf Corona-Entladung basieren werden meisten bei Atmosphärendruck also etwa 1000 hPa betrieben (z. B. Kürten et al. 201; Sofer et al. 1990; Tabrizchi et al. 2000). Diese Entladungsform ist ähnlich wie die Glimmentladung eine Vorstufe zur Lichtbogenentladung. Der Ionisierungsmechanismus unterscheidet sich bei der Corona-Entladung dabei kaum von der Glimmentladung.

Anhand von Abbildung 3.10 soll der Ionisierungsmechanismus in der hier aufgebauten Ionenquelle qualitativ erläutert werden (Chen 2002). In direkter Nähe der positiven Anode sind die Feldstärken aufgrund der punktförmigen Anodengeometrie so hoch, dass Elektronen aus der Hülle neutraler Atome und Moleküle herausgelöst werden können. Zusammen mit natürlich vorkommenden Elektronen werden diese in Richtung der Anode beschleunigt. Dabei können sie durch inelastische Stöße mit neutralen Gasmolekülen über die Reaktion



weitere Ion-Elektronpaare erzeugen. Durch die Stoßprozesse entsteht neben neuen Ionen auch Strahlung durch Relaxation der durch den Stoß angeregten Moleküle. Diese Strahlung kann unter Umständen durch Photoionisation weitere Sekundärelektronen erzeugen. Diese Prozesse finden alle in einem relativ kleinen Abstand $d < d_0$ zur Anode statt. Dieser Plasmabereich, in dem Stoßprozesse mit Elektronen zur Ionenbildung führen, füllt nur einen kleinen Teil des Raums zwischen Anode und Kathode. d_0 ist in Abbildung 3.10 nicht maßstabsgetreu, sondern liegt eigentlich deutlich näher an der positiven Elektrode, typischerweise einige wenige Vielfache des Elektrodenradius a von dieser entfernt. In der Region mit $d > d_0$ reicht die elektrische Feldstärke nicht aus, um weiter neue Ionen zu erzeugen. In diesem Bereich werden die im Ionisationsbereich gebildeten positiven Ionen lediglich in Richtung der Wand beschleunigt und schlagen dort auf. Der Nettostrom durch die Ionenquelle wird also nahezu vollständig durch den Transport positiver Ionen verursacht.

Im Hinblick auf die Wasserdampfmessung mit dem Massenspektrometer sind besonders die Stabilität der Entladung und die Anzahl der erzeugten Ionen wichtig, um ein statistisch sinnvolles Zählsignal zu erhalten. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass die für die Wasserdampfmessung verwendeten Ionen nicht durch direkte Stoßionisation mit Elektronen

entstehen, sondern durch die Reaktion von neutralen Molekülen mit positiven Ionen in der Driftregion (zwischen *Ionization boundary* und *Grounded electrode* in Abbildung 3.10). Für die Entstehung der zur Auswertung der Messung genutzten Ionen ist also eher der große Bereich mit $d > d_0$ relevant in dem die positiven Ionen zur Kathode driften.

3.2.3 Reaktionen in der Ionenquelle

Die Ionisierung des atmosphärischen Gases in der Ionenquelle und die danach folgenden Ionen-Molekülreaktionen weisen eine große Ähnlichkeit zu den Reaktionen auf, die in der unteren Ionosphäre zu beobachten sind. In diesem Abschnitt sind deshalb die ionosphärischen Reaktionen beschrieben, anhand derer man das Massenspektrum von AIMS-H₂O verstehen kann. In der Ionosphäre werden Atome und Moleküle durch ultraviolette Strahlung und Röntgenstrahlung ionisiert. In der Folge finden eine Reihe von Reaktionen mit neutralen Atomen und Molekülen statt. Eine Übersicht über die Reaktionen und ihre Raten findet man z.B. in Fite (1969), Fehsenfeld et al. (1971) und Ferguson (1974). Bezüglich der typischerweise vorkommenden Reaktionswege lässt sich die Ionosphäre grob in zwei Bereiche unterteilen. In der oberen E- und F-Schicht in Höhen von etwa 100 bis 500 km finden hauptsächlich binäre Reaktionen unter Beteiligung positiver Ionen statt. In der darunter liegenden D-Region bei etwa 70 bis 90 km Höhe können die Reaktionswege aufgrund der höheren Teilchendichte deutlich komplexer sein. Neben binären Ionen-Molekülreaktionen finden dort auch vermehrt ternäre Reaktionen und Reaktionen unter Beteiligung negativer Ionen statt (Ferguson 1974). In der Ionenquelle treten hauptsächlich Reaktionen auf, wie man sie typischerweise in dieser Region vorfindet. Die ionosphärischen Reaktionen liefern allerdings nur ein qualitatives Verständnis für die Reaktionen in der Ionenquelle. Die Reaktionsraten sind aufgrund der sehr unterschiedlichen Umgebungsbedingungen nicht direkt übertragbar. Die Beschreibung beschränkt sich im Folgenden auf die Reaktionen, die für das Verständnis der Prozesse in der Ionenquelle von Bedeutung sind. Da mit dem Massenspektrometer in der Konfiguration zur Wasserdampfmessung positive Ionen nachgewiesen werden, werden Reaktionen unter Beteiligung negativer Ionen nicht diskutiert.

Im ersten Schritt des Ionisationsprozesses in der Plasmaregion der Ionenquelle werden hauptsächlich Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle durch Stöße mit freien Elektronen ionisiert.



Die Ionisierungsenergien von Stickstoff und Sauerstoff liegen dabei bei etwa $E_I(N_2) = 15,58\text{ eV}$ (Kärcher et al. 2006) und $E_I(O_2) = 12,07\text{ eV}$ (Letexier et al. 1988). Obwohl Stickstoff das Gas mit der höchsten Konzentration in der Atmosphäre ist, spielen die N_2^+ -Ionen in den nachfolgenden Reaktionen eine untergeordnete Rolle, da sie sehr schnell über die Reaktionen



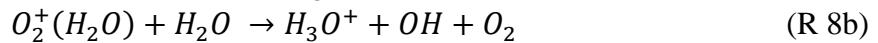
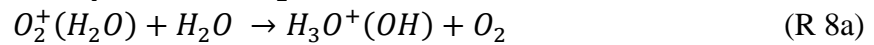
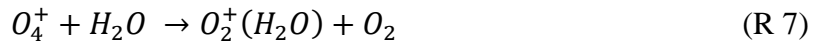
weiterreagieren, wobei (R 3) der dominante Reaktionsweg ist. Betreibt man die Ionenquelle also wie hier mit Luft, bleiben aus den Reaktionen (R 1) und (R 2) hauptsächlich die O_2^+ -

Ionen übrig, die in der Driftregion der Ionenquelle dann als Edukt-Ionen für nachfolgende Reaktionen zur Verfügung stehen.

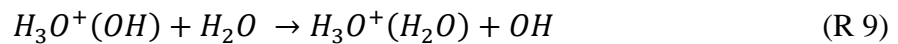
Für die Messung von atmosphärischem Wasserdampf mit dem Massenspektrometer sind insbesondere die Reaktionen von Interesse, an denen ein oder mehrere Wasserdampfmoleküle beteiligt sind. Die Wasserdampfmessung beruht hier auf dem Prinzip, dass die Reaktionen, die unter Beteiligung von Wasserdampf ablaufen sensitiv auf die absolute Wasserdampfkonzentration in der Ionenquelle sind. Die Produkt-Ionen die am stärksten von der Wasserdampfkonzentration abhängen, sind hier H_3O^+ -Ionen mit verschiedenen vielen angelagerten Wasserdampfmolekülen, also $H_3O^+(H_2O)_n$ mit $n = 0 \dots 3$. Die vom Massenspektrometer gemessenen Zählraten bei den zugehörigen Ionenmassen können dann als Messsignal für die Wasserdampfkonzentration in der Ionenquelle bzw. der Atmosphäre interpretiert werden. Die $H_3O^+(H_2O)_n$ -Ionen entstehen in diesem Reaktionsschema hauptsächlich durch die sogenannte O_2^+ -Konversion, bei der O_2^+ -Ionen in einem mehrstufigen Prozess in $H_3O^+(H_2O)_n$ umgewandelt werden (Ferguson 1974; Nath und Setty 1976). Dabei entstehen aus den O_2^+ -Ionen unter Beteiligung eines Stoßpartners M , typischerweise molekularer Stickstoff oder Sauerstoff, zunächst O_4^+ -Ionen.



Die letztlich zur Messung von Wasserdampf verwendeten Ionen entstehen dann über die folgenden Zwischenschritte.

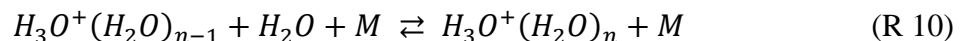


Die Reaktion (R 8b) ist dabei eine endotherme Reaktion, deren Ratenkoeffizient etwa eine Größenordnung niedriger ist als der für (R 8a) (Ferguson 1974). Als hauptsächliches Produkt wird bei diesen Reaktionen also $H_3O^+(OH)$ gebildet, das wiederum mit Wasserdampfmolekülen reagieren kann.

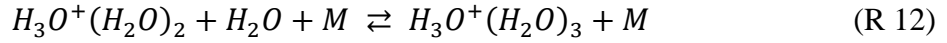
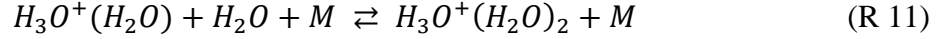


Diese Anlagerungsreaktion hat einen ähnlich hohen Ratenkoeffizienten wie die Reaktionen (R 7) und (R 8a) (Größenordnung $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$), was daran liegt, dass das Wasserdampfmolekül mit etwa 1,85 Debye ein höheres Dipolmoment besitzt als das OH-Molekül mit etwa 1,67 Debye (Haynes et al. 2012). Die elektrostatische Anziehung zwischen H_2O und H_3O^+ ist also größer als die zwischen OH und dem positiven Ion. $H_3O^+(H_2O)$ ist das primäre Ion, das für die Messung von Wasserdampf mit dem Massenspektrometer verwendet wird. Das ursprüngliche Edukt-Ion O_2^+ hat bis zu diesem Zeitpunkt bereits drei Reaktionen durchlaufen, an denen jeweils ein Wasserdampfmolekül beteiligt war. Die Reaktionskette (R 6) - (R 9) ist somit keine Reaktion erster Ordnung. Es ist deshalb zu erwarten, dass die Abhängigkeit der Ionenkonzentration vom Wasserdampfgehalt in der Ionenquelle nicht linear ist.

Abhängig von der Wasserdampfkonzentration in der Ionenquelle kann das primäre Produkt-Ion $H_3O^+(H_2O)$ über die Gleichgewichtsreaktion



verschieden große Wassercluster bilden (Cunningham et al. 1972). Dabei ist M wiederum ein für die Reaktion notwendiger Stoßpartner, meist N_2 oder O_2 . Dieser Stoßpartner wird benötigt, um das Hydrat-Ion in einen geeigneten energetischen Zustand zu versetzen, so dass entweder die Reaktion $n - 1 \rightarrow n$ oder $n \rightarrow n - 1$ stattfinden kann. Für die Reaktionen in der Ionenquelle sind hier hauptsächlich die beiden Reaktionen



relevant. Diese Reaktionen weisen in Laborstudien typische Eigenschaften von Reaktionen dritter Ordnung in die Richtung $n - 1 \rightarrow n$ und zweiter Ordnung in die Richtung $n \rightarrow n - 1$ auf (Good et al. 1970). Abbildung 3.11 zeigt einen typischen zeitlichen Verlauf der relativen Häufigkeiten der Hydrat-Ionen (wobei nur $n = 0,1,2$ betrachtet wurde) bei einer definierten Feuchte von etwa 900 ppmv (Cunningham et al. 1972). Für diese Studie wurde CH_4 als Trägergas verwendet bei dem durch die Reaktion mit Wasserdampf H_3O^+ als primäres Produkt-Ion entsteht. Man sieht, dass das H_3O^+ -Ion in diesem Fall sehr schnell zum nächsthöheren Hydrat reagiert welches sich dann weiter mit neutralen Wasserdampfmolekülen in $H_3O^+(H_2O)_2$ umwandelt. Im Gleichgewicht stellt sich nach etwa 800 μs eine konstante Verteilung von

$$\frac{H_3O^+(H_2O)_2}{H_3O^+(H_2O)} \approx \frac{80}{20} \quad (3.19)$$

ein. Das Verhältnis der einzelnen Hydrat-Ionen ist dabei nicht nur von der Wasserdampfkonzentration sondern auch von der Temperatur in der Reaktionskammer abhängig. Das Verhalten der Hydrat-Ionen im Experiment von Cunningham et al. (1972) lässt sich qualitativ auch auf die Reaktionen in der Ionenquelle übertragen (vgl. Abschnitt 3.4.4). Das unterschiedliche Trägergas (N_2 und O_2 in der Ionenquelle im Gegensatz zu CH_4 in Abbildung 3.11) führt allerdings dazu, dass in der Ionenquelle $H_3O^+(OH)$ statt H_3O^+ als

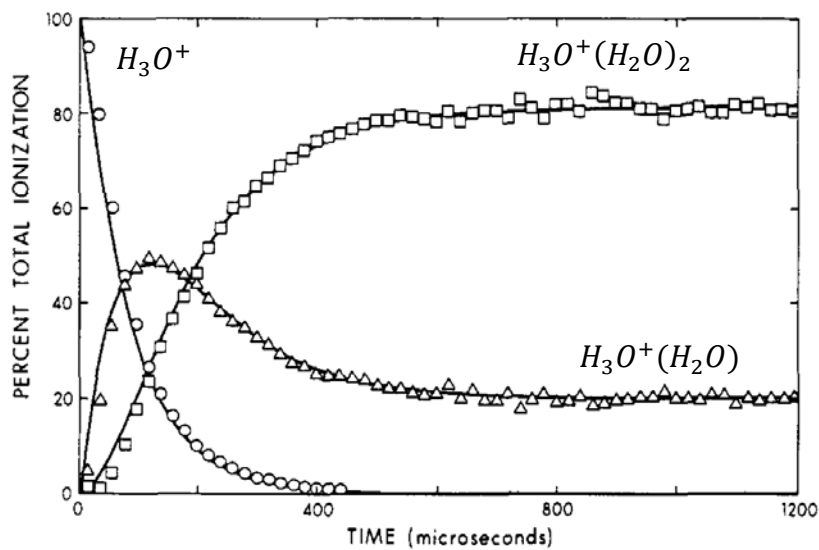


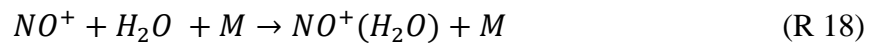
Abbildung 3.11: Zeitentwicklung der Hydratverteilung von $H_3O^+(H_2O)_n$ mit $n = 0,1,2$ für einen experimentellen Aufbau mit etwa 900 ppmv H_2O in CH_4 . (aus Cunningham et al. 1972)

Produkt aus der Reaktion von O_2^+ mit Wasserdampf entsteht (R 8a). Für die Hydratverteilung in der Ionenquelle erwartet man also einen ähnlichen Zeitverlauf wie den in Abbildung 3.11 mit dem Unterschied, dass der H_3O^+ -Ast durch $H_3O^+(OH)$ ersetzt wird.

Neben der Bildung der wasserdampfsensitiven Ionen über die O_2^+ -Konversion gibt es noch einen weiteren wichtigen Reaktionsweg für ionosphärische Ionen-Molekülreaktionen, die sogenannte NO^+ -Sequenz (Ferguson 1974). NO^+ kann dabei über verschiedene Wege aus O_2^+ und N_2^+ entstehen.



Mit Ausnahme von NO sind an den Reaktionen, die NO^+ produzieren, keine weiteren Spurengase sondern nur Stickstoff und Sauerstoff beteiligt. Nachdem die Moleküle des Trägergases immer in erheblich größeren Mengen vorhanden sind als alle weiteren Spurenstoffe, ist ihre Konzentration kein beschränkender Faktor für die Reaktion hin zu NO^+ . Diese Reaktionen sollten also für Luft näherungsweise unabhängig von der genauen Gaszusammensetzung sein und nur von dem Zustand der Gasentladung in der Ionenquelle abhängen. Im Idealfall erhält man mit dem NO^+ -Ion also einen Marker für die Stabilität der Gasentladung in der Ionenquelle. Das gilt allerdings nur, wenn die Wasserdampfkonzentration in der Reaktionskammer nicht zu groß ist. Steigt diese deutlich an, kann NO^+ über eine Anlagerungsreaktion mit Wasser weiterreagieren.



Will man die Eigenschaft von NO^+ als Stabilitätsmarker auch für höhere Wasserdampfkonzentrationen nutzen, muss man dementsprechend auch die zugehörigen Hydrate berücksichtigen. In beschränktem Maße ist auch ein weiteres Produkt-Ion, das im Rahmen der NO^+ -Sequenz entsteht als Stabilitätsmarker für die Gasentladung geeignet, nämlich das NO_2^+ -Ion. Es entsteht hauptsächlich aus der Reaktion von angeregten Sauerstoffionen mit Stickstoffmolekülen oder durch die Reaktion von NO^+ mit Ozon.



Speziell der Reaktionspfad (R 20) macht das NO_2^+ allerdings weniger als Stabilitätsmarker geeignet als das NO^+ -Ion, da sich die Ozonkonzentrationen zwischen Troposphäre und Stratosphäre um mehr als 2 Größenordnungen unterscheiden können. Die in der Literatur untersuchten Reaktionswege in der Ionosphäre umfassen neben den hier beschriebenen Reaktionen noch eine große Menge weiterer Reaktionen. In dieser Arbeit liegt der Fokus aber nur auf der möglichen Übertragbarkeit der Ionosphärenreaktionen auf die Prozesse in der Ionenquelle von AIMS-H₂O. Deshalb sind nur die Reaktionen aufgeführt, die für das mit dem Massenspektrometer beobachtete Spektrum und die Wasserdampfabhängigkeit einzelner Ionenzählraten relevant sind.

3.3 Inflight Kalibrationsmodul für AIMS-H₂O

In diesem Abschnitt werden der Aufbau und die Charakterisierung eines Kalibrationsmoduls für AIMS-H₂O beschrieben. Da mit dem Massenspektrometer nur die Zählraten der wasserdampfabhängigen Ionen bestimmt werden können, müssen diese Zählraten über eine Kalibration den tatsächlichen Wasserdampfkonzentrationen zugeordnet werden. Für die Kalibration ist ein Kalibrationsgas mit genau bekannten Wasserdampfkonzentrationen notwendig. Die Konzentrationen sollen dabei in der Größenordnung liegen die man auch in den im Flug vermessenen Atmosphärenschichten erwartet. Um die Genauigkeit der Messung zu erhöhen soll dieses Kalibrationsmodul nicht nur im Labor betrieben werden sondern insbesondere auch für die Kalibration von AIMS-H₂O im Flug eingesetzt werden. Prinzipiell gibt es für die Erzeugung von definierten Wasserdampfkonzentrationen verschiedene Möglichkeiten wie beispielsweise die Sättigung von Luft beim Durchleiten durch ein Wasserbad oder die Feuchterzeugung mit Permeationsröhrchen. Für das Kalibrationsmodul von AIMS-H₂O wird das Kalibrationsgas über die katalytische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf auf einer Platinoberfläche erzeugt (Rollins et al. 2011). Diese Technik ist insbesondere für die Erzeugung niedriger Wasserdampfkonzentrationen geeignet. Nach der Erklärung dieses Reaktionsprinzips, werden in diesem Abschnitt der Aufbau und die Optimierung des Systems für den Betrieb im Flug erläutert. Für den Flugzeugeinbau von AIMS-H₂O werden die einzelnen Komponenten des Kalibrationsmoduls verteilt im Rack integriert und von der Peripherie des Massenspektrometers gesteuert. Nach dem ersten erfolgreichen Betrieb des Kalibrationsmoduls wurde der Aufbau im Rahmen einer Masterarbeit weiterentwickelt und ein unabhängiges inflight Kalibrationsmodul aufgebaut, mit dem man prinzipiell beliebige flugzeuggetragene Wasserdampfinstrumente im Flug kalibrieren kann (Lammen 2013).

3.3.1 Prinzip der katalytischen Erzeugung von Wasserdampf

Die Entstehung von Wasserdampf aus Wasserstoff und Sauerstoff in der Gasphase ist eine exotherme Reaktion mit einer Standard-Reaktionsenthalpie von -571,6 kJ/mol (z. B. Hollemann und Wiberg 1995) mit der Nettobilanz:



Die Reaktion findet über mehrere Zwischenschritte statt, wobei im ersten Schritt die Wasserstoff- und Sauerstoffatome dissoziiert werden müssen. Die Aufspaltung der Moleküle benötigt Energie (H_2 : 436 kJ/mol, O_2 : 498 kJ/mol; z. B. Riedel (1999)), die dem System als Aktivierungsenergie E_A zugeführt werden muss, um die Reaktion zu starten. Der Energieverlauf für eine solche Reaktion ist beispielhaft in Abbildung 3.12 gezeigt. Bei Überschreiten einer kritischen Wasserstoffkonzentration (etwa 4%) wird durch eine einmal angestoßene Reaktion genug Energie freigesetzt um die Aktivierungsenergie für die Reaktion weiterer Moleküle bereitzustellen. In diesem Fall beobachtet man die bekannte Knallgasreaktion. Eine solche explosive und damit unkontrollierbare Reaktion ist für die Erzeugung von definierten Spurenfeuchten allerdings nicht brauchbar. Um die Reaktion kontrolliert ablaufen zu lassen, muss die Wasserdampfkonzentration also unterhalb der Explosionsschwelle liegen. Zur Aufrechterhaltung der Reaktion muss die Aktivierungsenergie dann durch eine kontinuierliche externe Wärmezufuhr bereitgestellt werden. In der Praxis und

insbesondere im Betrieb im Flugzeug möchte man die Reaktion möglichst bei moderaten Temperaturen ablaufen lassen. Deshalb wird für das Kalibrationsmodul ein Katalysator genutzt, der die Aktivierungsenergie herabsetzt und eine kontrollierte Reaktion unterhalb der Explosionsschwelle bei Temperaturen von wenigen hundert °C ermöglicht (Abbildung 3.12). Über die Kontrolle dieser Reaktion lassen sich letztlich die definierten Spurenfeuchten erzeugen, die für die Kalibration von AIMS-H₂O benötigt werden.

Bei Reaktionen dieser Art wird typischerweise zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden. Homogene Katalyse bedeutet, dass der Katalysator im selben Aggregatzustand vorliegt wie die an der Reaktion beteiligten Stoffe, in diesem Fall also gasförmig. Bei der heterogenen Katalyse befindet sich der Katalysator dementsprechend in einem anderen Aggregatzustand. Die in dieser Arbeit verwendete Reaktion von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff auf einer festen Platinoberfläche entspricht also einer heterogenen Katalyse. Die heterogene Katalyse kann grundsätzlich in drei Reaktionsschritte unterteilt werden (Behrendt 1999).

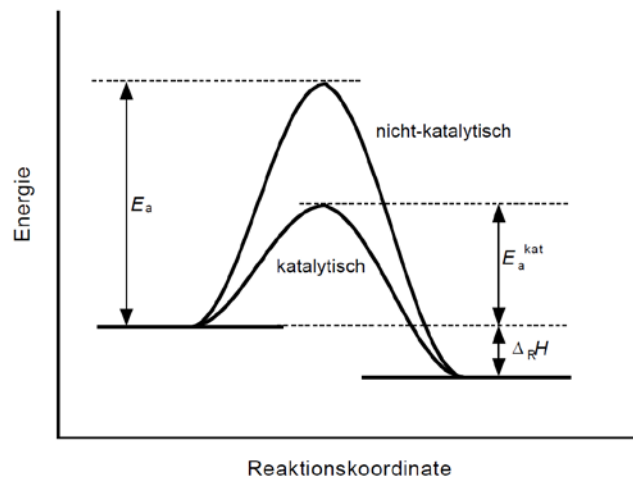


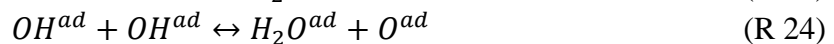
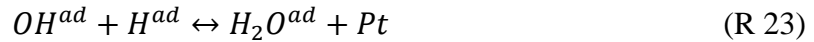
Abbildung 3.12: Schematischer Energieverlauf einer exothermen Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und einer Aktivierungsenergie E_A . Die Aktivierungsenergie kann durch einen Katalysator auf E_A^{kat} reduziert werden. Der Katalysator erlaubt eine kontrollierte Reaktion bei moderaten Temperaturen, mit der die Spurenfeuchten für die Kalibration erzeugt werden. (aus Behrendt 1999)

Im ersten Schritt adsorbieren H_2 und O_2 Moleküle an der Oberfläche des Pt-Katalysators (oben in Abbildung 3.13). Adsorbierte Moleküle und Atome erhalten nachfolgend das Superskript ^{ad}. Beide Moleküle dissoziieren auf der Oberfläche in ihre atomare Form. Die Energie, die für diese Dissoziation benötigt wird hängt dabei von der Kristallorientierung an der Pt-Oberfläche ab. Für Platin hat die (111) Oberfläche die geringste Oberflächenenergie, deshalb sind die meisten Untersuchungen zur Dissoziation von H_2 und O_2 auf Platin auf diese Oberflächen bezogen. Für die Dissoziation von H_2 auf der Pt-Oberfläche ist nur eine geringe Aktivierungsenergie von etwa 2 kJ/mol erforderlich (Salmeron et al. 1979). Für O_2^{ad} ist die Reaktion $O_2^{ad} \rightarrow 2 O^{ad}$ energetisch günstiger als die Desorption, deshalb dissoziiert auch das Sauerstoffmolekül auf der Oberfläche. Man erhält also atomare O^{ad} und H^{ad} auf der Platinoberfläche (Abbildung 3.13).

Der zweite Schritt in diesem Prozess besteht aus der Reaktion der adsorbierten Wasserstoff- und Sauerstoffatome auf der Platinoberfläche. Dabei werden einem Zwischenschritt OH Moleküle gebildet.



Pt bezeichnet dabei einen freien Adsorptionsplatz an der Platinoberfläche. Die adsorbierte OH Moleküle können dann auf zwei unterschiedliche Arten zu Wasserdampf reagieren.



Im dritten Schritt desorbieren die so entstandenen Wasserdampfmoleküle von der Platinoberfläche und man erhält gasförmiges Wasser als finales Reaktionsprodukt.



Die Desorption von OH Radikalen kann hier vernachlässigt werden. Selbst wenn im Katalysator eine nennenswerte Menge OH gebildet würde ist zu erwarten, dass die Radikale durch Reaktionen im Gas und an den Wänden der Rohrleitung hinter dem Katalysator schnell abgebaut werden.

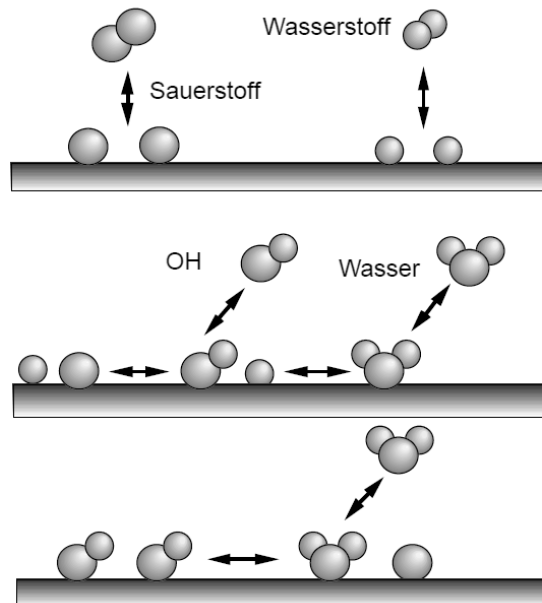


Abbildung 3.13: Reaktionswege der katalytischen Reaktion von Wasserstoff (rot) und Sauerstoff (blau) auf eine Pt-Oberfläche. (aus Behrendt 1999)

In der Nettobilanz benötigt man also ein Wasserstoffmolekül und ein Sauerstoffatom für die Bildung eines Wasserdampfmoleküls. Für die Erzeugung des Kalibrationsgases in dieser Arbeit wird ein Gemisch mit Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von einigen hundert ppmv in synthetischer Luft verwendet. Sauerstoff ist auf der Eduktseite der Reaktion also im Überfluss vorhanden. Dementsprechend ist die aus der katalytischen Reaktion entstehende Wasserdampfkonzentration nur von der Wasserstoffkonzentration im Gemisch abhängig. Die Reaktion wandelt im Idealfall also ein Gasgemisch mit einer definierten Wasserstoffkonzentration, die im Folgenden mit dem Zeichen H_2 bezeichnet wird in ein Gemisch mit einer identischen Wasserdampfkonzentration $H_2O = H_2$ um.

3.3.2 Konversionseffizienz und Fehlerbetrachtung

3.3.2.1 Berechnung der Konversionseffizienz

Die Konversionseffizienz (KE) des Kalibrationsmoduls ist die Kenngröße, die die Effizienz der katalytischen Reaktion von H_2 zu H_2O auf der Platinoberfläche bestimmt. Sie berechnet sich aus:

$$KE = \frac{H_2O_{ist}}{H_2O_{soll}} \quad (3.20)$$

Eine KE von 1 bzw. 100% bedeutet also, dass aus jedem H_2 Molekül, das über die Platinoberfläche strömt ein H_2O Molekül entsteht. Dabei ist H_2O_{ist} das mit dem Referenzinstrument (MBW 373LX) gemessene Mischungsverhältnis. H_2O_{soll} ist identisch zu der bekannten zugegebenen Wasserstoffkonzentration H_2 . Neben den gewünschten Wasserstoffkonzentrationen im Kalbrationsgas ist jede der verwendeten Gasflaschen (sowohl synthetische Luft als auch das H_2 /synth. Luft Gemisch) zu einem gewissen Grad mit Wasserdampf kontaminiert. Diese Kontamination wurde ebenfalls mit dem MBW 373LX Taupunktspiegel charakterisiert und muss bei der Bestimmung von H_2O_{soll} berücksichtigt werden. Abhängig von der H_2 Konzentration, der H_2O Kontamination der Gasflaschen und den Flussbedingungen erhält man:

$$H_2O_{soll} = \frac{H_2\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} + \frac{H_2O_{H_2}\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} + \frac{H_2O_{SL}\dot{m}_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \quad (3.21)$$

mit

- \dot{m}_1 : Fluss von H_2 /synth. Luft Gemisch durch die katalytische Quelle (0 – 500 sccm),
- \dot{m}_2 : Verdünnungsfluss synthetische Luft (0 – 5000 sccm),
- H_2 : Wasserstoffkonzentration in der H_2 /synth. Luft Flasche,
- $H_2O_{H_2}$: Wasserdampfkontamination der H_2 /synth. Luft Flasche: $1,0 \pm 0,3$ ppmv,
- H_2O_{SL} : Wasserdampfkontamination der synth. Luft Flasche: $0,7 \pm 0,2$ ppmv.

3.3.2.2 Fehlerbetrachtung

Die maximale Unsicherheit der Konversionseffizienz ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung von Gleichung (3.20) zu:

$$\Delta KE = \Delta H_2O_{ist} \frac{1}{H_2O_{soll}} + \Delta H_2O_{soll} \frac{H_2O_{ist}}{(H_2O_{soll})^2}. \quad (3.22)$$

ΔH_2O_{ist} ergibt sich direkt aus der Unsicherheit der Bestimmung der Taupunkttemperatur des MBW Taupunktspiegels und der statistischen Unsicherheit bei der Bestimmung des Mittelwerts der jeweiligen Kalibrationsplateaus (siehe Abschnitt 3.4.4). Bei Normaldruck entspricht die vom Hersteller angegebene Unsicherheit in der Bestimmung des Taupunkts von 0,1 K einer Unsicherheit in der Bestimmung der Wasserdampfkonzentration von etwa

$$\Delta H_2O_{ist} \approx 0,016 \cdot H_2O_{ist}. \quad (3.23)$$

Der relative Fehler der Wasserdampfmessung mit dem MBW Taupunktspiegel liegt also bei etwa 1,6% . Details zur Unsicherheit des MBW sind in Abschnitt 3.4.2 dargestellt. Die

Unsicherheit der erwarteten Wasserdampfkonzentration H_2O_{soll} bei kompletter Konversion von H_2 zu H_2O ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung der Messgrößen in Gleichung (3.21).

$$\begin{aligned} \Delta H_2O_{soll} = & \Delta H_2 \left| \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \right| + \Delta H_2O_{H_2} \left| \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \right| + \Delta H_2O_{SL} \left| \frac{\dot{m}_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \right| \\ & + \Delta \dot{m}_1 \left| \frac{H_2 + H_2O_{H_2}}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} - \frac{(H_2 + H_2O_{H_2})\dot{m}_1 + H_2O_{SL}\dot{m}_2}{(\dot{m}_1 + \dot{m}_2)^2} \right| \\ & + \Delta \dot{m}_2 \left| \frac{H_2O_{SL}}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} - \frac{(H_2 + H_2O_{H_2})\dot{m}_1 + H_2O_{SL}\dot{m}_2}{(\dot{m}_1 + \dot{m}_2)^2} \right| \end{aligned} \quad (3.24)$$

Die Unsicherheit der H_2 -Konzentration wird in der Regel vom Hersteller des Gasgemisches angegeben. Bei den hier verwendeten Mischungen (siehe Abschnitt 3.3.3) ist die Herstellerangabe zur Unsicherheit wahrscheinlich sehr großzügig. Solange nur Messungen mit dem gleichen H_2 Standard untereinander verglichen werden spielt diese Unsicherheit ohnehin keine Rolle, da sie in einer solchen Messung nur einen Offset in der gemessenen KE verursachen würde. Das Gleiche gilt für die Wasserdampfkontamination in den verwendeten Gasflaschen. Für die Unsicherheiten der Massenflussregler, im Folgenden abgekürzt mit MFC (Mass Flow Controller), wird vom Hersteller MKS eine absolute Genauigkeit von 1% des Maximalflusses angegeben, die Reproduzierbarkeit wird mit 0,2% des Maximalflusses beziffert. Der Großteil der für die MFCs angegebenen Unsicherheit besteht also aus kalibrationsbedingten Fehlern und ist damit systematischer Natur. Vergleicht man nur Messungen mit gleichen Flaschen und gleichen MFCs, sind diese systematischen Fehler in der experimentellen Bestimmung der KE bereits berücksichtigt. Bei Betrieb des Instruments im Labor oder im Flugzeug werden typischerweise nur die Flaschen mit der synthetischen Luft regelmäßig ausgetauscht. Der einzige systematische Fehler, der hier berücksichtigt werden muss, ist also die Wasserdampfkontamination in der synthetischen Luft (H_2O_{SL}). Für den gesamten Aufbau des Kalibrationsmoduls führen die Unsicherheiten der MFCs zu einer Unsicherheit der Wasserdampfkonzentration von etwa 0,4 bis 1% (siehe auch Abbildung 3.15).

3.3.3 Aufbau der inflight Kalibration

Der Prototyp des Kalibrationsmoduls wurde für die Kalibration von AIMS-H₂O auf der Falcon entwickelt. Neben der reinen Funktionalität als Kalibrationsquelle müssen für den Einsatz im Flugzeug also auch ein kompakter Aufbau und die Einhaltung der Sicherheitsbestimmungen für die luftfahrttechnische Zulassung gewährleistet sein. Die Reaktionskammer mit dem Platinkatalysator ist in einer Aluminiumbox verschlossen und am Flugzeugrack befestigt (Abbildung 3.14). Die Massenflussregler sind auf einer eigenen Leiste seitlich am Rack montiert, die Gasflaschen und Druckzylinder für die synthetische Luft und das H_2 /synth. Luft Gemisch sind auf der Bodenplatte befestigt.

Als Katalysator wird in diesem Aufbau eine 8 cm x 3,3 cm große Platinfolie mit einer Dicke von etwa 0,02 mm verwendet (Jensen GmbH). Um möglichst viel Platinoberfläche in der Reaktionskammer zu erhalten, wird die Folie wie eine Ziehharmonika gefaltet und in ein ¼“ Edelstahlrohr geschoben. Die Heizung des Pt-Katalysators ist über ein Heizband (HS -

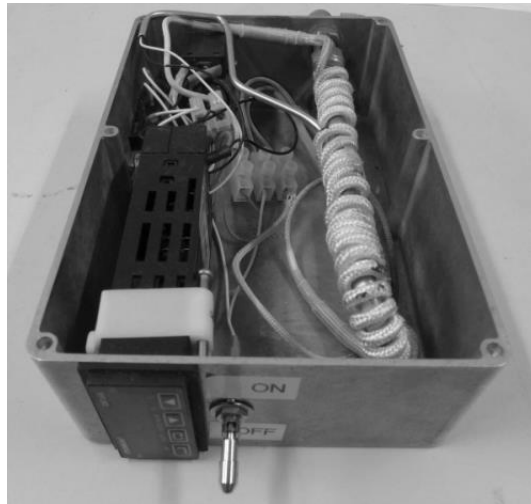


Abbildung 3.14: Reaktionskammer des Kalibrationsmoduls mit Temperaturregler (links) und dem mit dem Heizband umwickelten Edelstahlrohr in dem sich der Pt-Katalysator befindet (rechts).

450 °C, Horst GmbH) realisiert, das um das Edelstahlrohr gewickelt und nach außen isoliert ist. Die Heizung wird mit einem PID-Regler (CN7523, Newport Electronics GmbH) und einem Pt-100 Widerstandsthermometer geregelt. Zur Absicherung gegen Überhitzung ist zudem eine Temperatursicherung eingebaut, die die Stromversorgung der Heizung ab einer Temperatur von 240°C unterbricht. Sowohl der Pt-100 Temperatursensor als auch die Temperatursicherung sind zwischen dem Heizband und dem Edelstahlrohr angebracht. Zur Steuerung und Mischung des Kalibrationsflusses werden MFCs (Typ 1179A, MKS Instruments) mit einem maximalen Durchfluss von 10 sccm, 500 sccm und 5000 sccm verwendet. Mit diesen Reglern kann man Flüsse zwischen 2 und 100% des jeweiligen Maximalwertes kontrolliert einstellen.

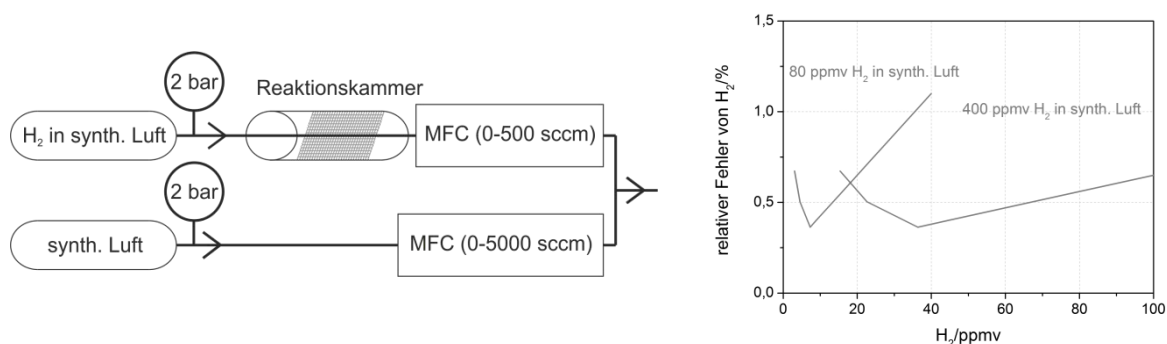


Abbildung 3.15: (a) Gaslaufplan für den Aufbau des Kalibrationsmoduls. (b) relativer Fehler der H₂ Konzentration, der durch die Unsicherheiten der MFCs verursacht wird. Die beiden Kurven stehen für zwei verschiedene H₂ Standards mit 80 ppmv (rot) und 400 ppmv (blau).

Die einzelnen Komponenten der Kalibrationseinheit sind durch Rohrleitungen miteinander verbunden (links in Abbildung 3.15). In dem hier gewählten Aufbau gelangt das H₂-Gemisch über einen Druckminderer direkt in die Reaktionskammer mit dem beheizten Pt-Katalysator. Der Druck in der Reaktionskammer wird über den Druckminderer eingestellt und beträgt typischerweise 3 bar absolut. Der Fluss durch die Reaktionskammer wird mit einem MFC (500 sccm) geregelt. Der feuchte Gasstrom kann über einen weiteren MFC mit bis zu 5000 sccm synthetischer Luft verdünnt werden. Die Verdünnung dient zum einen dazu, den vom Massenspektrometer benötigten Mindestfluss zu gewährleisten. Zum anderen kann der

Kalibrationsbereich mit der Verdünnung in Richtung niedriger Feuchten erweitert werden. Die durch die MFCs verursachte Unsicherheit der Wasserdampfkonzentration in dieser Konfiguration ist auf der rechten Seite in Abbildung 3.15 zu sehen. Die Unsicherheit wird dabei minimal, wenn beide MFCs mit ihrem Maximalfluss betrieben werden.

Als Quelle für den Wasserstoff wurden verschiedene Gasgemische von H₂ in synthetischer Luft (Airliquide) verwendet. Die typischerweise genutzten Wasserstoffkonzentrationen liegen dabei zwischen 50 und 500 ppmv, also deutlich unter dem Explosivitätsgrenzwert von 4%. Die in den Analysezertifikaten angegebenen Unsicherheiten in den H₂-Konzentrationen belaufen sich in etwa auf 2%. Die beiden H₂ Standards, die in dieser Arbeit hauptsächlich zu Einsatz kamen haben Wasserstoffkonzentrationen von $81 \pm 1,6$ ppmv und $413,8 \pm 8,6$ ppmv. Für Labormessungen befinden sich die H₂ Standards in 10 l Druckgasflaschen. Für die Kalibration im Flug wird ein kleiner Teil des Gases aus den Flaschen in 150 ml Gaszylinder (Swagelok) umgefüllt, die im Flugzeugrack verbaut sind.

3.3.4 Betriebsparameter des Kalibrationsmoduls

3.3.4.1 Behandlung der Katalysatoroberfläche

Die Effizienz der katalytischen Reaktion hängt sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit des Platinkatalysators ab. Die Pt-Oberfläche sollte zum einen möglichst groß sein, so dass die H₂ und O₂ Moleküle mit großer Wahrscheinlichkeit zu einem freien Adsorptionsplatz an der Oberfläche gelangen. Zum anderen muss die Oberfläche möglichst frei von Verunreinigungen sein, die sonst Adsorptionsplätze blockieren können. In ersten Versuchen mit der Pt-Folie als Katalysator wurden deshalb verschiedene Methoden zur Oberflächenbehandlung im Hinblick auf die Konversionseffizienz untersucht (Abbildung 3.16). Die Messungen wurden im Rahmen der HALO-06 Kampagne an der AIDA Klimakammer in Karlsruhe durchgeführt. Als Referenzinstrument für die H₂O Messung wurde der dortige MBW 373LX Taupunktspiegel verwendet. Das ist das gleiche Referenzinstrument, das auch für die Kalibration von AIMS-H₂O verwendet wird, seine Funktionsweise und Genauigkeit wird in Abschnitt 3.4.2 diskutiert.

Abbildung 3.16 zeigt die gemessene Wasserdampfkonzentration nach drei verschiedenen Oberflächenbehandlungen der Pt-Folie: (1) Aufrauen der Folie mit einem feinen Sandpapier (Körnung 240) und anschließende Reinigung der Folie im Ultraschallbad; (2) Reinigung in einem Acetonbad und anschließendes Ausheizen der Folie bei 660°C für ca. 30 min; (3) Aufrauen der Folie mit dem gleichen Sandpapier ohne weitere Nachbehandlung. Bei allen drei Versuchen beobachtet man einen Peak in der Wasserdampfkonzentration zu Beginn der Messequenz. Das liegt hauptsächlich daran, dass die Reaktionskammer für die Behandlung geöffnet werden muss. Die Folie und die Innenseite des Rohrs haben dabei zwangsläufig Kontakt mit sehr feuchter Außenluft. Die qualitative Erkenntnis, dass die rein mechanische Oberflächenbehandlung die besten Ergebnisse liefert ist aus Abbildung 3.16 klar ersichtlich. Der Grund dafür ist, dass das Aufrauen der Folie zum einen die Oberfläche der Platinfolie durch die entstehenden Rillen erhöht. Zum anderen werden Verunreinigungen an der Oberfläche sehr effektiv entfernt. Die mechanische Behandlung der Oberfläche führt damit zu einer Erhöhung der Anzahl der freien Reaktionsplätze. Eine Nachbehandlung der Oberfläche

mit Flüssigkeiten (hier dest. Wasser und Aceton) oder durch Ausheizen ist eher kontraproduktiv. Das liegt vermutlich daran, dass durch diese Nachbehandlung freie Plätze an der Oberfläche durch Adsorbate blockiert werden und damit nicht mehr für die katalytische Reaktion zur Verfügung stehen.

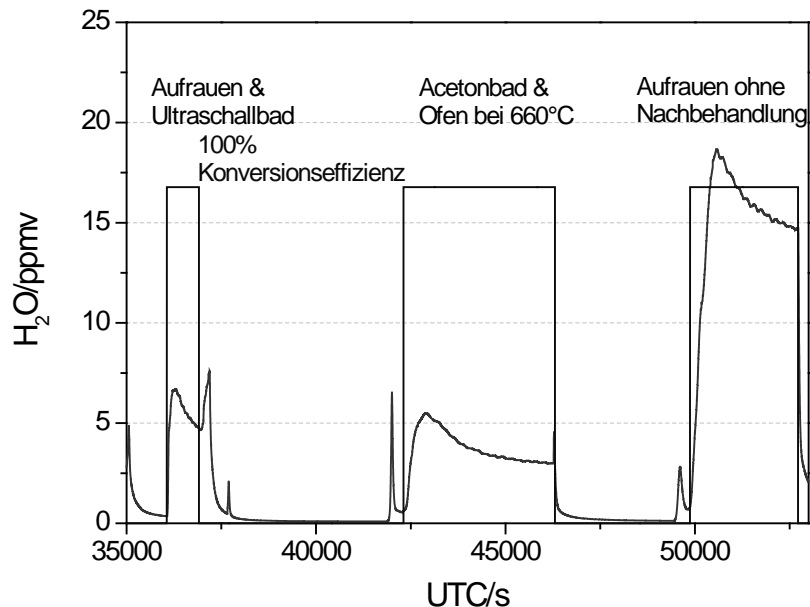


Abbildung 3.16: Wasserdampfkonzentrationen (rot) aus dem Kalibrationsmodul nach drei unterschiedlichen Behandlungen der Pt-Oberfläche bei definierten H₂-Konzentrationen (blau). Aufräumen der Folie ohne weitere Behandlung liefert die höchste Konversionseffizienz.

Die Werte der Konversionseffizienz sind bei der Untersuchung in Abbildung 3.16 mit 70-80% noch relativ gering. Bei diesen Versuchen waren zwei weitere wichtige Parameter, nämlich Temperatur der Pt-Folie und Fluss durch die Reaktionskammer noch nicht optimiert. Welchen Einfluss diese auf die Konversionseffizienz haben wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

3.3.4.2 Temperatur- und Flussabhängigkeit der Konversionseffizienz

Die Temperaturabhängigkeit der Konversionseffizienz ergibt sich daraus, dass die Aktivierungsenergie für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff durch die Adsorption auf der Platinoberfläche zwar verkleinert wird aber nicht verschwindet. Der Restbetrag an Aktivierungsenergie (E_A^{kat}) muss also durch thermische Energie bereitgestellt werden. Die Temperaturabhängigkeit der KE wurde von Rollins et al. (2011) für drei verschiedene Versionen des Katalysatoraufbaus untersucht. Dafür wurde einmal ein Platinrohr als Katalysator verwendet durch das das Gemisch aus H₂ und synthetischer Luft geschickt wurde. In zwei weiteren Versuchen wurde zusätzlich ein Platinnetz in dem Platinrohr aufgerollt und dasselbe Platinnetz in Kombination mit einem Edelstahlrohr untersucht. In Abbildung 3.17 sind Messungen der Konversionseffizienz in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt.

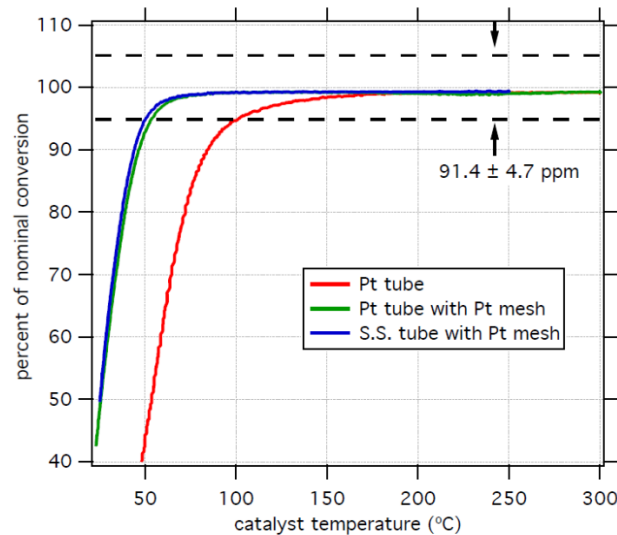


Abbildung 3.17: Temperaturabhängigkeit der Konversionseffizienz für drei verschiedene Bauversionen des Katalysators. Für die rote Kurve wurde ein Pt-Rohr als Katalysator verwendet, die grüne und blaue Kurve sind Messungen mit einem Pt-Netz in einem Pt- bzw. Edelstahlrohr. (aus Rollins et al. 2011)

Ausgehend von dem Argument der Aktivierungsenergie würde man für die Temperaturabhängigkeit der KE eine Stufenfunktion mit den beiden Bereichen $KE = 0$ für $kT_{Kat} < E_A$ und $KE > 0 = \text{konstant}$ für $kT_{Kat} > E_A^{kat}$ erwarten. Die gemessenen Temperaturverläufe ähneln in der Tat Stufenfunktionen, die KE steigt mit der Temperatur kontinuierlich und nähert sich asymptotisch einem Wert von 100%. Oberhalb einer gewissen Mindesttemperatur ist die Konversion in den Messungen nahezu stabil. Der Unterschied zwischen dem erwarteten Stufenverlauf und den tatsächlichen Messungen lässt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, dass die Temperatur des Katalysators nicht überall gleich ist. Der Katalysator wird von außen beheizt, der Gasstrom wirkt dagegen kühlend. Sobald eine genügend große Fläche die erforderliche Mindesttemperatur erreicht hat ist die Konversion auch im realen Messaufbau stabil. Die Mindesttemperatur hängt dabei von der Bauform des Katalysators ab. Bei Verwendung des Pt-Rohres ohne Pt-Netz wird eine vollständige Konversion bei Temperaturen oberhalb von 170 °C erreicht. Die beiden Versionen mit dem Pt-Netz unterscheiden sich in ihrem Temperaturverhalten kaum voneinander. Es ist als unwichtig, ob sich das Pt-Netz in einem Pt- oder in einem Edelstahlrohr befindet. In beiden Fällen wird schon ab deutlich niedrigeren Temperaturen von etwa 100 °C eine nahezu vollständige Konversion erreicht.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Kombination aus Pt-Netz und Edelstahlrohr muss also so beheizt werden, dass sichergestellt ist, dass die Temperatur des Pt-Netzes oberhalb der von Rollins et al. (2011) berichteten Mindesttemperatur von ~100 °C liegt. Zu diesem Zweck wurde die Temperatur des Gasstroms für verschiedene Massenflüsse durch das beheizte Rohr in einem Laboraufbau untersucht (Lammen 2013). Die linke Seite von Abbildung 3.18 zeigt den Versuchsaufbau. Die für die katalytische Reaktion entscheidende Temperatur ist die Temperatur des Platinnetzes. Da sich diese Temperatur aber nur schwierig messen lässt, ohne einen verfälschenden Wärmekontakt zwischen Platinnetz und Temperatursensor herzustellen, wird die Temperatur des Gases kurz vor Verlassen des Rohrs gemessen. Diese Temperatur ist gleich groß oder niedriger als die Temperatur des Pt-Netzes, da das Netz direkten

metallischen Kontakt zur beheizten Rohrwand hat. Da für diesen Fall aber nur eine Mindesttemperatur überschritten werden muss ist es ausreichend, wenn die im Zweifel niedrigere Temperatur des Gasstroms die Mindesttemperatur überschreitet.

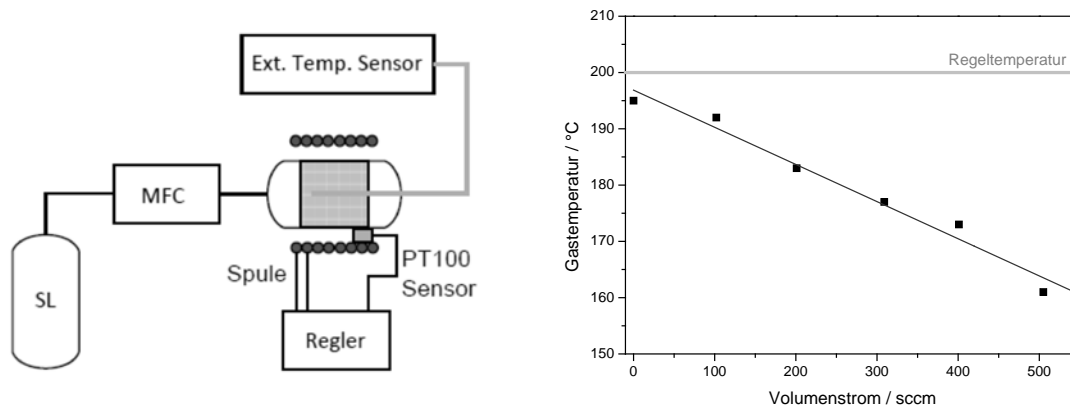


Abbildung 3.18 (a) Aufbau zur Messung der Gastemperatur in der Reaktionskammer. Der Pt100 Sensor misst die Regeltemperatur, der externe Sensor die tatsächliche Gastemperatur. (Lammen 2013) (b) Gastemperatur (gemessen mit dem externen Sensor) in Abhängigkeit des Volumenstroms durch die Reaktionskammer.

Die Messung in Abbildung 3.18 rechts zeigt, dass die Gastemperatur wie erwartet mit steigendem Volumenfluss durch die Reaktionskammer abnimmt, bedingt durch die kühlende Wirkung des Gasstroms. Bei ausgeschaltetem Gasfluss durch die Kammer stimmen Regel- und Gastemperatur innerhalb von 5 °C überein. Für den größten eingestellten Volumenfluss ist der Unterschied zwischen Regel- und Gastemperatur fast 40 °C. Ausgehend von einem vereinfachten Bild in dem die Wärme vom homogen erwärmten Gas abtransportiert wird, würde man eine lineare Abhängigkeit der Gastemperatur vom Volumenfluss erwarten, was von den Messungen bestätigt wird. Für den Betrieb der Reaktionskammer lässt sich aus dieser Messung folgendes schließen: bei einer Regeltemperatur von 200 °C sinkt die Gastemperatur auch für den größten verwendeten Volumenfluss von 500 sccm nicht unter 160 °C. Für die verwendete Kombination aus Edelstahlrohr und Pt-Netz liegt die Temperatur am Ausgang des Rohrs also in jedem Fall deutlich über der Mindesttemperatur, die von Rollins et al. (2011) für eine stabile Konversion ermittelt wurde. Eine Regeltemperatur von 200 °C reicht also aus, um den Katalysator mit einer stabilen *KE* zu betreiben (Abbildung 3.18). Der Volumenfluss spielt aber nicht nur im Sinne der Wärmeabfuhr eine entscheidende Rolle für die Effizienz der katalytischen Reaktion. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Wasserstoffmolekül auf einen freien Adsorptionsplatz trifft, ist von der mittleren Aufenthaltszeit des Moleküls in der Reaktionskammer abhängig. Es ist deshalb zu erwarten, dass die *KE* mit steigendem Fluss (und damit sinkender Aufenthaltszeit) abnimmt.

Die Messungen in Abbildung 3.19 zeigen das erwartete Verhalten, nämlich eine Abnahme der Konversionseffizienz mit steigendem Fluss durch die Reaktionskammer bei sonst konstanten Bedingungen. Der Aufbau bei dieser Messung entspricht dem in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Standardaufbau mit der Pt-Folie als Katalysator. Um die Aufenthaltszeit der H₂ Moleküle in der Reaktionskammer bei gegebenem Massenfluss zu erhöhen, wurde die Kammer auch hier bei 3 bar (absolut) betrieben. Bei sehr kleinen Flüssen bis 50 sccm weicht die gemessene *KE* nicht sichtbar von 100% ab. Bei größeren Flüssen sinkt sie deutlich und erreicht bei 500 sccm nur noch Werte von etwa 80%.

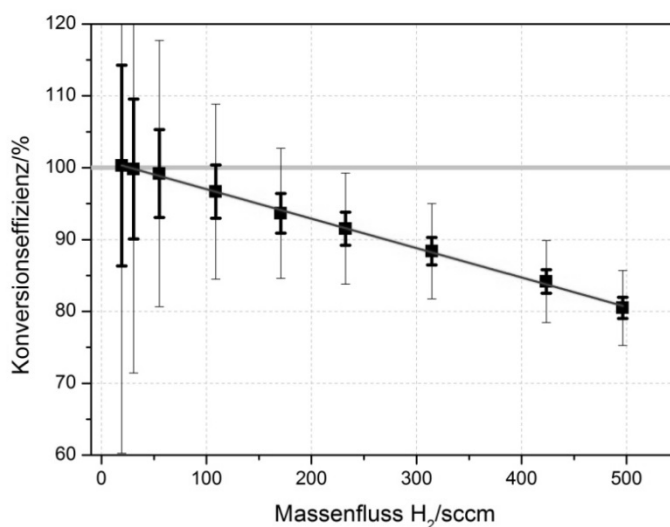


Abbildung 3.19: Konversionseffizienz der katalytischen Reaktion in Abhängigkeit des Massenflusses in der Reaktionskammer. Dabei wurde ein Gasgemisch von $413,8 \pm 8,6$ ppmv H₂ in synth. Luft verwendet. Die Temperatur des Katalysators wurde auf 200 °C geregelt. Die dünnen Fehlerbalken beschreiben die Unsicherheit der KE-Bestimmung inklusive der möglichen systematischen Fehlereinflüsse. Die dicken, kleineren Fehlerbalken enthalten nur die Reproduzierbarkeit der MFC-Einstellungen als Fehlerquellen.

Die beiden Fehlerbalken an den Messpunkten sind einmal mit Berücksichtigung der systematischen Fehler (ΔH_2 , $\Delta H_2 O_{H_2}$, $\Delta H_2 O_{SL}$) berechnet und einmal nur mit der Unsicherheit aus der Reproduzierbarkeit der Flussbedingungen durch die MFCs (dicke Fehlerbalken). Da die Messungen alle mit derselben Gasflasche und denselben MFCs durchgeführt wurden, wird der Fehler bei Berücksichtigung aller systematischen Unsicherheiten deutlich zu groß abgeschätzt. In Anbetracht der sehr geringen Streuung der Messpunkte um die Ausgleichsgerade ist wohl auch die vom Hersteller der MFCs angegebene Reproduzierbarkeit eher konservativ abgeschätzt. Die von Rollins et al. (2011) angegebenen Werte von 99% KE bei einem Fluss von 100 sccm stimmen im Bereich der Unsicherheiten mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten überein. Unterschiede zwischen den Messungen in dieser Versuchsreihe und denen von Rollins et al. (2011) können z. B. darin begründet liegen, dass der Katalysator aus einer Folie statt eines Netzes besteht, oder dass die Temperaturstabilisierung bzw. Isolierung unterschiedlich realisiert ist.

Abbildung 3.19 zeigt außerdem, dass die KE linear mit dem Fluss abnimmt. In Übereinstimmung mit der Annahme, dass die dominanten Fehlerquellen in der Bestimmung von KE systematischer Natur sind, sind die Abweichungen der einzelnen Messpunkte von der Ausgleichsgeraden deutlich geringer als die angegebenen Unsicherheiten. Der Fehler, den man bei der linearen Interpolation der KE macht, ist also als gering einzuschätzen. Aufgrund der Tatsache, dass die Flussabhängigkeit der KE ein stabiles lineares Verhalten zeigt, lässt sich also der komplette Stellbereich des Massenflusses durch die Reaktionskammer für die inflight Kalibration nutzen. Im Vergleich zu einem festgesetzten Fluss und nur nachträglicher Verdünnung des feuchten Gasstroms erhält man so einen deutlich größeren Kalibrationsbereich mit einem definiertem H₂-Standard. Um eine mögliche langsame Kontamination des Pt-Katalysators zu untersuchen, ist außerdem ein Langzeittest des Kalibrationsmoduls sinnvoll.

3.4 Kalibration von AIMS-H₂O

3.4.1 Kalibrationsaufbau

Für atmosphärische Wasserdampfmessungen mit AIMS-H₂O muss dessen Sensitivität auf Wasserdampf zunächst im Labor quantitativ bestimmt und optimiert werden. Dazu wird das Kalibrationsgas, das mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Kalibrationsmodul erzeugt wird, gleichzeitig in das Massenspektrometer und in ein Referenzinstrument (MBW 373LX) geleitet. Die Feuchtemessung mit dem Referenzinstrument wird dabei zur Bestimmung der Konversionseffizienz des Kalibrationsmoduls und als direkte Referenz bei der Kalibration im Labor genutzt. Ein solcher Aufbau zur Kalibration von AIMS-H₂O im Labor ist schematisch in Abbildung 3.20 dargestellt. Rechts unten in der Abbildung ist das Massenspektrometer und das Druckregelventil skizziert. Der linke Teil der Abbildung zeigt den Gaslaufplan des Kalibrationsmoduls. Das Kalibrationsmodul liefert einen Gasstrom zwischen 0 und 5500 sccm synthetischer Luft mit Feuchten, die typisch für die UTLS Region in der Atmosphäre sind (0,5 bis 150 ppmv). Der Massenfluss des Kalibrationsgases wird dabei über die beiden MFCs *MFC SL* (0...5000 sccm) und *MFC KQ* (0...500 sccm) gesteuert. Der *MFC KQ* steuert dabei den feuchten Gasfluss durch die katalytische Wasserdampfquelle, *MFC SL* steuert den Verdünnungsfluss mit synthetischer Luft (ALPHAGAZTM 1 Luft, Airliquide).

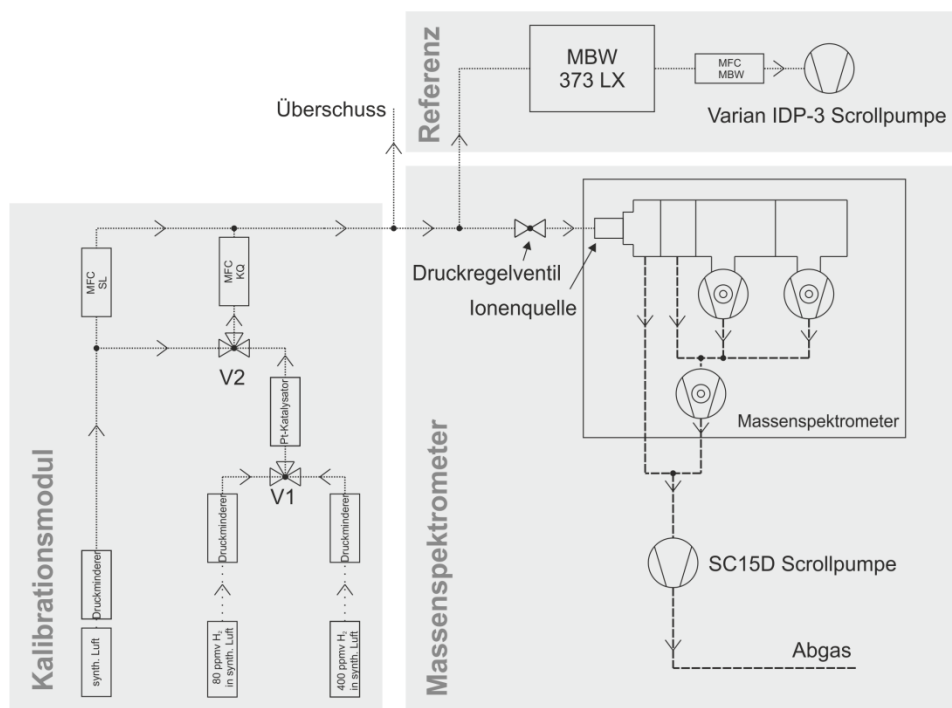


Abbildung 3.20: Gaslaufplan für die Laborkalibration von AIMS-H₂O. Der linke Teil der Abbildung zeigt den Gaslaufplan des Kalibrationsmoduls, das im Detail in Abschnitt 3.3 beschrieben ist. Rechts oben ist der Taupunktspiegel MBW 373LX als Referenzinstrument gezeigt, rechts unten eine vereinfachte Skizze des Massenspektrometers.

Mit Ausnahme der Hochdruckbereiche in denen Edelstahlrohre verbaut sind, wurde als Material für die Rohrleitungen durchgängig Synflex verwendet. Dieses Kompositrohr setzt sich aus drei Komponenten zusammen. In die äußere Hülle aus Polyethylen ist eine Lage Aluminium eingewickelt. Die innere Aluminiumoberfläche ist mit Kunststoff (Ethlylen Copolymer) beschichtet (Synflex 2013). Dieses Material ist für die Messung von

Wasserdampf genauso gut geeignet wie polierte Edelstahlrohre, es ist aber mechanisch deutlich flexibler. Wenn möglich wird deswegen Synflex für die Rohrleitungen von AIMS-H₂O verwendet.

Direkt vor dem Druckregelventil des Massenspektrometers wird über ein weiteres T-Stück ein Teil des Kalibrationsgases zum Referenzinstrument geleitet, das parallel mit dem Massenspektrometer betrieben wird. Die Leitungslängen sind so ausgelegt, dass sich das Gas bis zu diesem Punkt völlig durchmischt hat. Man kann also davon ausgehen, dass beide Instrumente das gleiche Gas vermessen. Das Referenzinstrument ist zur Kalibration unbedingt notwendig, da das Massenspektrometer als Messwert nur Zählraten verschiedener Ionen liefert. Erst über die Referenzmessung können die Zählraten dann der Wasserdampfkonzentration zugeordnet werden.

Als Referenzinstrument für die Kalibration von AIMS-H₂O dient hier ein MBW 373LX Taupunktspiegel (MBW Calibration Ltd.), im Folgenden als MBW abgekürzt, der als Bauteil des Feuchte-Kalibrationsstandes *HygroStar* vom Flugbetrieb des DLR zur Verfügung gestellt wurde (rechts in Abbildung 3.21). Das Funktionsprinzip dieses Kalibrationsstandes ist in Mayerbuch (2006) erläutert. Für diesen Aufbau wurde nur der Taupunktspiegel des *HygroStar* verwendet, da das Kalibrationsgas vom Kalibrationsmodul von AIMS-H₂O erzeugt wird. Hinter dem MBW ist ein weiterer MFC eingebaut, der den Fluss der Kalibrationsluft durch das Instrument konstant hält. Die für die Regelung erforderliche Druckdifferenz am MFC ist durch Abpumpen des Gasflusses mit einer Scrollpumpe (IDP-3, Varian) realisiert.



Abbildung 3.21: Foto des Laboraufbaus. Rechts sieht man den Feuchtestand HygroStar mit dem MBW 373LX Taupunktspiegel als unterstem Einschub, in der Mitte ist AIMS-H₂O im Falcon Rack zu sehen.

3.4.2 Referenzinstrument MBW 373LX

Der Taupunktspiegel bestimmt die Feuchte des Gases über die Messung des Tau- bzw. Frostpunkts. Dafür wird ein Spiegel in der Messzelle soweit gekühlt, dass Wasser oder Eis auf der Spiegeloberfläche kondensiert. Für die hier relevanten niedrigen Feuchten bis wenige hundert ppmv muss der Spiegel dabei soweit gekühlt werden, dass die Kondensatschicht immer aus Eis besteht. Mit Hilfe einer Laserdiode und eines Detektors wird dann die Schichtdicke über die Reflektivität der Eisschicht bestimmt. Die gemessene Reflektivität

dient als Messgröße für die Temperaturregelung des Spiegels, wobei das System die Spiegeltemperatur so regelt, dass die Dicke der Eisschicht auf dem Spiegel konstant bleibt. In diesem Fall befinden sich Kondensat und Gasphase im Gleichgewicht, es dampfen also genauso viele Moleküle von der Spiegeloberfläche ab, wie im gleichen Zeitraum darauf kondensieren. In diesem Gleichgewichtszustand ist die Spiegeltemperatur dann identisch mit der Taupunkttemperatur des Gases, das sich in der Messzelle befindet. Für eine Eisschicht gilt in diesem Fall, dass der Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} gleich dem Sättigungsdampfdruck über Eis p_i ist:

$$p_{H_2O}(T_{Frost}) = p_i(T_{Frost}) \quad (3.25)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks ist bekannt (siehe Abschnitt 2.1). Aus der Messung des Frostpunkts lässt sich so also der Wasserdampfpartialdruck bestimmen. Zusammen mit dem gleichzeitig gemessenen Gesamtdruck in der Messzelle kann man daraus die Wasserdampfkonzentration H_2O berechnen:

$$H_2O = \frac{p_{H_2O}}{p_{ges}} \quad (3.26)$$

Die Messung des Taupunktes ist damit bei gleichzeitiger Druckmessung eine Methode zur absoluten Messung der Wasserdampfkonzentration. Deshalb und wegen der hohen Genauigkeit des Instruments ist es ideal als Referenzinstrument im Labor geeignet. Nachteil dieser Messtechnik ist ein träges Ansprechverhalten auf Feuchteänderungen aufgrund der Trägheit des thermischen Regelkreises. Für flugzeuggetragene Messungen, bei denen die Feuchte je nach meteorologischen Bedingungen stark variieren kann ist diese Messtechnik also nur bedingt geeignet. Im Labor spielt die Ansprechzeit dagegen keine große Rolle, hier ist ein möglichst genauer Taupunktspiegel die zuverlässigste Referenz.

Für die Kalibration des Massenspektrometers ist besonders die Unsicherheit der Referenzmessung wichtig, da sie sich direkt auf die Unsicherheit der Kalibration selbst auswirkt. Für den MBW 373LX wird die Genauigkeit der Taupunktmessung mit 0,1 K angegeben. Um dieses ΔT in eine Unsicherheit der Wasserdampfkonzentration ΔH_2O zu übersetzen, kann man eine vereinfachte empirische Formel für den Sättigungsdampfdruck über Eis verwenden (Murphy und Koop 2005).

$$p_i(T) \approx e^{(28,9074 - 6143,7/T)} \quad (3.27)$$

Die in dieser Formel gegebenen Zahlenwerte gelten für T in K und p_i in Pa. Der Vorteil dieser vereinfachten Formulierung ist, dass sich die Formel im Gegensatz zum genaueren Zusammenhang in Gleichung (2.7) analytisch invertieren lässt. Aus der Unsicherheit der Taupunktmessung lässt sich aus diesem empirischen Zusammenhang die Unsicherheit der Wasserdampfkonzentration ΔH_2O (in ppmv) als Funktion von ΔT (in K), H_2O (in ppmv) und dem Druck in der Messzelle p_{ges} (in Pa) ausrechnen.

$$\Delta H_2O = \Delta T \cdot H_2O \cdot \frac{(28,9047 - \ln(H_2O \cdot p_{ges} \cdot 10^{-6}))^2}{6143,7} \quad (3.28)$$

Die so berechneten relativen Unsicherheiten sind in Abbildung 3.22 als Funktion von H_2O für drei verschiedene Drücke gezeigt. Der relative Fehler $\Delta H_2O/H_2O$ steigt dabei, je niedriger die zu messende Wasserdampfkonzentration ist, er liegt aber auch bei $H_2O = 1 \text{ ppmv}$ noch unter 2% und ist damit sehr niedrig. Generell ist die Unsicherheit größer, wenn die Messzelle bei

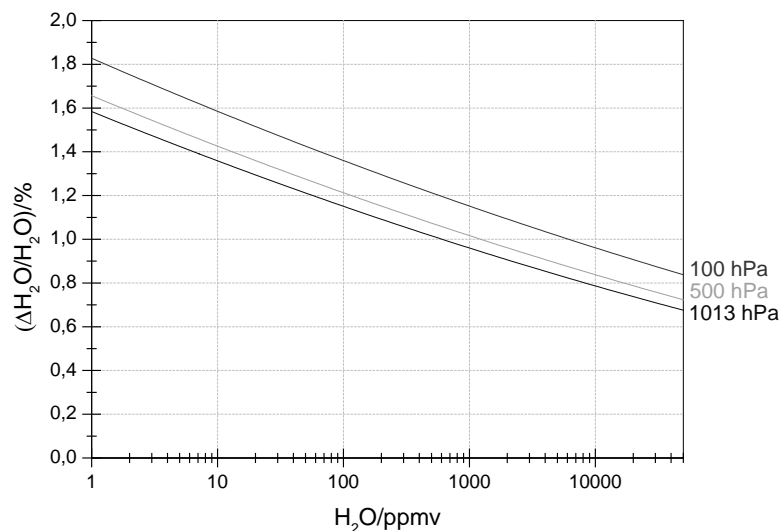


Abbildung 3.22: Anteil der relativen Unsicherheit in der Bestimmung der Wasserdampfkonzentration, die durch eine Unsicherheit von 0,1 K in der Bestimmung der Taupunkttemperatur verursacht wird. Die Unsicherheit steigt mit sinkendem Druck in der Messkammer.

niedrigerem Druck betrieben wird. Bei einer typischen Kalibration werden verschiedene konstante Wasserdampfkonzentrationen zugegeben. Wenn sowohl AIMS-H₂O als auch der MBW einen stabilen Messwert erreicht haben wird dann der Mittelwert des Messwertes über einen definierten Zeitraum (z. B. 60 s) bestimmt. Dadurch kommt zu der systematischen Unsicherheit der Messung noch die statistische Unsicherheit bei der Mittelwertbestimmung dazu. Die Unsicherheit der Referenzmessung setzt sich also aus diesen beiden Beiträgen zusammen.

Um diese Unsicherheiten möglichst klein zu halten, sollte der Taupunktspiegel bei möglichst großem und konstantem Druck betrieben werden. Im Labor lässt sich das am einfachsten realisieren, wenn man die Messzelle bei Außendruck, also etwa 1000 hPa betreibt. Zu diesem Zweck ist in die Kalibrationsleitung ein T-Stück eingebaut, an dem ein offenes Rohr als Überschuss angeschraubt ist. Der Betrieb mit Überschuss ist außerdem die einfachste Möglichkeit, stabile Bedingungen für die nachfolgenden Regelventile zu gewährleisten. Um sicherzustellen, dass durch diesen Aufbau nicht unbeabsichtigt Laborluft in die Kalibrationsleitung gesaugt wird, werden die Flüsse so aufeinander abgestimmt, dass immer mindestens 500 sccm durch den Überschuss nach außen fließen. Der Fluss in das Massenspektrometer liegt konstant bei 650 sccm. Der Fluss durch die Messzelle des Taupunktspiegels wurde mit dem MFC auf 880 sccm eingestellt. Um die 500 sccm Fluss durch den Überschuss zu gewährleisten, darf der Fluss des Kalibrationsgases also nicht kleiner als 2000 sccm werden. Das bedeutet, dass der erreichbare Kalibrationsbereich zu hohen Wasserdampfkonzentrationen beschränkt ist, da selbst bei maximalem Fluss durch den Katalysator von 500 sccm noch mindestens 1500 sccm trockene synthetische Luft beigemischt werden müssen. Diese Mindestverdünnung muss also bei der Auslegung der Erzeugung des feuchten Gasstroms durch das Kalibrationsmodul berücksichtigt werden.

3.4.3 Massenspektrum

Um ein qualitatives Verständnis des Verhaltens von AIMS-H₂O bei verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen zu erhalten, werden in diesem Abschnitt ausgewählte Massenspektren betrachtet. Diese Spektren liefern einen Überblick über die Ionisierungsmechanismen und das Verhalten der Ionen im Massenspektrometer. Abbildung 3.23 zeigt drei beispielhafte Massenspektren, die mit AIMS-H₂O bei unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen aufgenommen wurden (mit den Parametern aus Abschnitt 3.4.6). Für das obere Spektrum wurde ein Gasstrom aus synthetischer Luft mit der darin enthaltenen Wasserdampfkonzentration von 0,5 ppmv in das Massenspektrometer geleitet. Diese Art der Messung wird im Folgenden als Nullmessung bezeichnet. Für das Spektrum in der mittleren und unteren Grafik wurden Wasserdampfkonzentrationen von 14,8 bzw. 93,4 ppmv zugegeben. Die zugegebenen Feuchten liegen also in dem Bereich, der den atmosphärischen Bedingungen in der UTLS entspricht. Über den Massenspektren sind die Ionen aufgetragen, die den einzelnen Peaks im Spektrum zugeordnet werden. Nach der Beschreibung der möglichen Bildungswege der Ionen in Abschnitt 3.2.3 wird erläutert, welche Ionen man mit dem Massenspektrometer tatsächlich detektiert und wie die einzelnen Ionenzählraten auf Änderungen in der Wasserdampfkonzentration reagieren. Dazu ist in Tabelle 3.2 das qualitative Verhalten der einzelnen Ionen bei Wasserdampfänderungen zusammengefasst. Oberhalb einer Ionenmasse von 80 amu sind weder bei Kalibrationen am Boden noch bei Messungen im Flug Zählraten gemessen worden, die relativ zum elektronischen Untergrund des Geräts erhöht waren. Es ist deshalb ausreichend, das Spektrum nur im Massenbereich von 10 bis 80 amu zu betrachten.

Die Zählrate bei der Ionenmasse von 19 amu, dem H_3O^+ -Ion ist kaum erhöht und zeigt bei den hier zugegebenen Wasserdampfkonzentrationen keine Änderung. Dieses Ion wurde von Thornberry et al. (2013) zur Messung von Wasserdampf verwendet, ist aber in dem hier entwickelten Aufbau dafür ungeeignet. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass der primäre Reaktionskanal (R 8a) und (R 9) primär zur Bildung von $H_3O^+(H_2O)$ -Ionen führt und die Rate der Dissoziationsreaktion (R 10) sehr klein ist. Auch der alternative Weg zur Erzeugung von H_3O^+ über (R 8b) führt aufgrund der endothermen Natur der Reaktion zu keiner bedeutenden Erhöhung des H_3O^+ -Signals.

Das NO^+ - Ion auf der Masse 30 amu zeigt hingegen einen deutlicheren Peak und die Zählrate ist unabhängig von der zugegebenen Wasserdampfkonzentration. Aus den Spektren ergibt sich also, dass das Ion als Marker für die Stabilität der Entladung geeignet ist. Zusätzlich sieht man im Massenspektrum zwei weitere Ionen die im Rahmen der NO^+ -Sequenz entstehen, nämlich das NO_2^+ - Ion auf der Masse 46 amu und das $NO^+(H_2O)$ -Ion auf der Masse 48 amu. Das NO_2^+ -Ion zeigt bei der Nullmessung die deutlichste Erhöhung, die Zählrate sinkt aber mit steigendem H_2O . Bei 93 ppmv ist die Zählrate nicht mehr sichtbar erhöht. Das $NO^+(H_2O)$ -Ion ist bei niedrigen Feuchten überhaupt nicht sichtbar, nur im Spektrum mit 93 ppmv H_2O zeigt sich eine minimale Erhöhung. Beide Ionen sind für die Wasserdampfmessung aufgrund der sehr geringen Zählraten uninteressant.

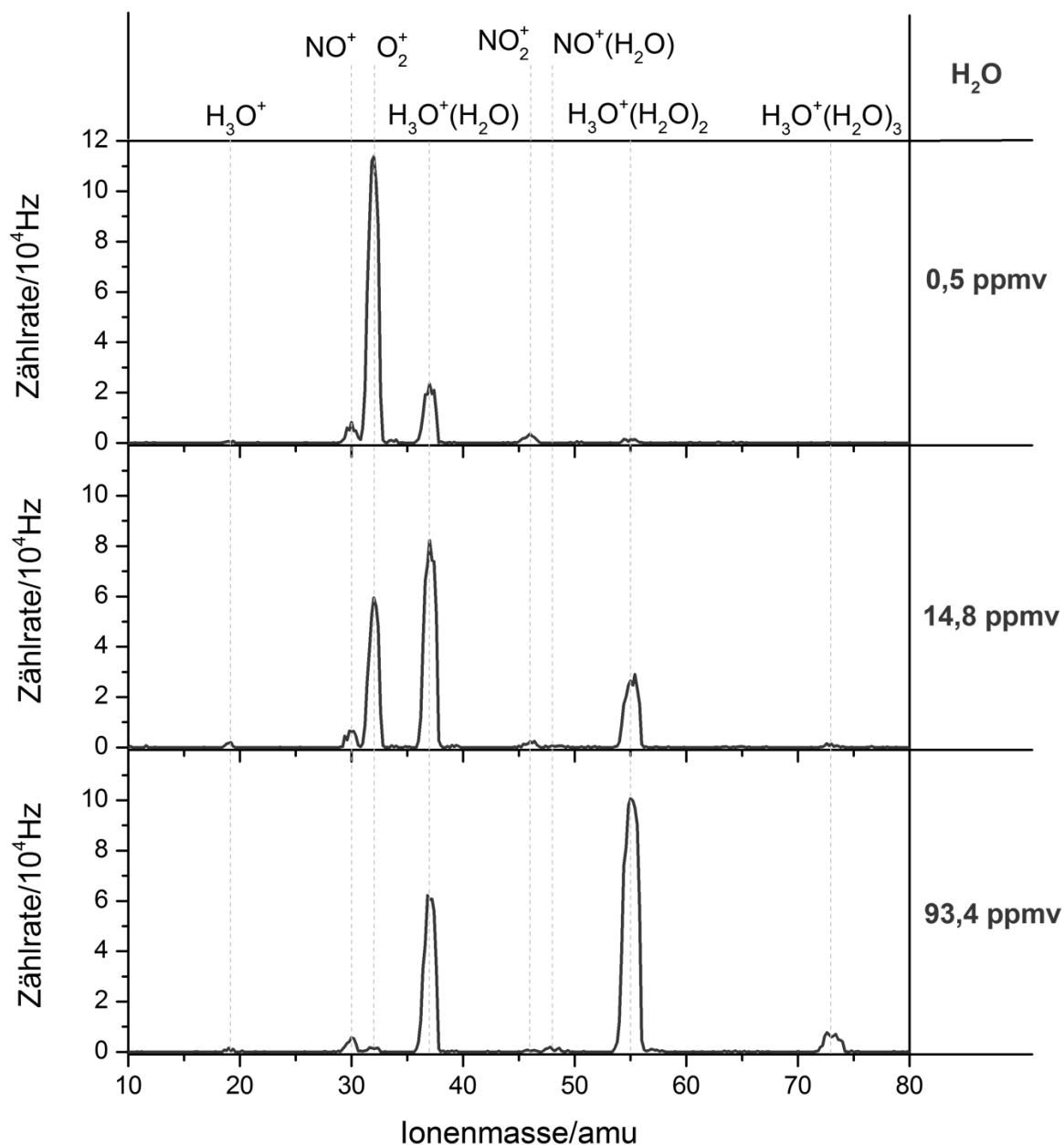


Abbildung 3.23: Massenspektren von AIMS-H₂O bei drei verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen von 0,5 ppmv (oben), 14,8 ppmv (mitte) und 93,4 ppmv (unten). Auf der x-Achse ist das Verhältnis von Ionenmasse zu Ladung aufgetragen, was für die einfach geladenen Ionen identisch mit der Ionenmasse ist. Auf der y-Achse sind die am Detektor registrierten Zählereignisse aufgetragen.

Das O₂⁺- Ion auf der Masse 32 amu hat den in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Charakter eines Edukt-Ions für die nachfolgende Reaktion mit Wasserdampf. Konsequenterweise hat es bei der Nullmessung die mit Abstand größte Zählrate (11 · 10⁴ Hz), die mit steigendem H₂O sinkt. Bei dem Spektrum mit 93,4 ppmv ist die Zählrate fast bis auf null zurückgegangen. Bei dieser Wasserdampfkonzentration reagiert O₂⁺ also fast vollständig über die Reaktion (R 8a) in wasserabhängige Produkte. Der Punkt, an dem der Großteil der O₂⁺-Edukte abgebaut ist, markiert damit auch gleichzeitig die maximale Wasserdampfkonzentration, bis zu der die primären H₃O⁺(H₂O) Produkt-Ionen sensitiv auf den Wasserdampfgehalt im Gas sind.

Die Ionen, die man letztlich für die quantitative Messung von Wasserdampf mit AIMS-H₂O verwenden kann, sind die $H_3O^+(H_2O)_n$ Ionen mit $n = 1, 2, 3$ auf den Massen 37, 55, und 73 amu. Die einzelnen Ionen verhalten sich jeweils deutlich unterschiedlich bei Veränderung der Wasserdampfkonzentration. Als primäres Produkt der Reaktionskette (R 1) bis (R 8a) wächst die Zählrate für das $H_3O^+(H_2O)$ -Ion zwischen 0,5 und 14,8 ppmv H₂O an, zwischen 14,8 und 93,4 ppmv fällt die Zählrate allerdings wieder. Das Anwachsen der Zählrate lässt sich dadurch erklären, dass in diesem Feuchtebereich die Wasserdampfkonzentration der limitierende Faktor für die Reaktionen (R 7) bis (R 9) ist. Das Absinken der Zählrate bei höheren Wasserdampfkonzentrationen ist sehr wahrscheinlich durch eine Verstärkung der Anlagerungsreaktion (R 11) verursacht. Aufgrund der nicht-monotonen Abhängigkeit eignet sich dieses Ion also nicht für Messungen über den gesamten Feuchtebereich der oberen Troposphäre bei Feuchten von wenigen hundert ppmv. Für die Messung von niedrigen Feuchten wie sie in der unteren Stratosphäre vorkommen (typischerweise bis 10 ppmv), kann dieses Ion allerdings sehr gut verwendet werden, da es in diesem Bereich eine sehr hohe Sensitivität aufweist (siehe auch Abschnitt 3.4.4). Interessanterweise ist das Vorläuferion von $H_3O^+(H_2O)$, das $H_3O^+(OH)$ -Ion, im Spektrum nicht sichtbar. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Reaktion (R 9) sehr schnell abläuft, was konsistent mit dem von Ferguson (1974) gemessenen hohen Ratenkoeffizienten ist. Die hohe Zählrate bei 37 amu während der Nullmessung deutet zudem darauf hin, dass dieses Ion auch für Konzentrationen < 0,5 ppmv sehr sensitiv auf Wasserdampfänderungen ist.

Anders sieht das Verhalten für das nächsthöhere Hydrat $H_3O^+(H_2O)_2$ bei 55 amu aus. Hier beobachtet man bei der Nullmessung relativ geringe Zählraten von wenigen tausend Hz. Die Zählrate steigt dann mit zunehmender Wasserdampfkonzentration kontinuierlich an und erreicht mit etwa $10 \cdot 10^4$ Hz bei 93,4 ppmv einen Wert, der fast so hoch ist wie die Eduktzählrate auf der Masse 32 bei der Nullmessung. Für die Messung von Wasserdampf in der UTLS ist dieses Ion aufgrund der hohen Sensitivität und des großen dynamischen Bereichs am besten geeignet. Die quantitative Kalibration des Massenspektrometers im folgenden Abschnitt beschreibt deshalb im Wesentlichen die genaue Wasserdampf-abhängigkeit der Zählrate dieses Ions.

Das größte Hydrat, das im Spektrum zu sehen ist, ist $H_3O^+(H_2O)_3$ auf der Masse 73 amu. Im Vergleich zu den kleineren Hydraten ist die Sensitivität auf Wasserdampf hier deutlich kleiner. Für die UTLS Region ist die Zählrate dieses Ions also keine geeignete Größe zur Bestimmung der Wasserdampfkonzentration. Entsprechend der Reaktionskinetik würde man aber erwarten, dass sich das Gleichgewicht der Hydratverteilung bei steigenden Feuchten immer weiter zu höheren Hydraten verschiebt. Für höhere Wasserdampfkonzentrationen von mehr als 1000 ppmv, wie sie in der mittleren Troposphäre vorliegen, kann dieses Ion also möglicherweise zur Messung von Wasserdampf geeignet sein.

Um die hier beschriebenen Änderungen der verschiedenen Ionenzählraten tatsächlich für eine quantitative Messung von Wasserdampf verwenden zu können, benötigt man eine stabilere Datenbasis als die, die man aus den Spektren in Abbildung 3.23 ableiten kann. Sowohl die Spektren als auch der komplexe Reaktionsmechanismus hin zu den wasserdampfsensitiven Produkten lässt erwarten, dass die Abhängigkeiten der Zählraten der einzelnen Ionen nichtlinear von der Wasserdampfkonzentration abhängen. Eine quantitative Analyse dieser Abhängigkeit folgt im nächsten Abschnitt.

Tabelle 3.2: Qualitative Wasserdampfabhängigkeit der gemessenen Ionenzählraten.

Masse	Ion	Bemerkung
19	H_3O^+	niedrige Zählraten von $0,1 \cdot 10^4$ bis $0,2 \cdot 10^4$ Hz, keine sichtbare Wasserdampfabhängigkeit
30	NO^+	etwa $0,6 \cdot 10^4$ Hz, keine sichtbare Wasserdampfabhängigkeit → Stabilitätsmarker für Entladung
32	O_2^+	hohe maximale Zählraten bis $12 \cdot 10^4$ Hz, antikorreliert mit Wasserdampf → Edukt-Ion
37	$H_3O^+(H_2O)$	hohe Zählraten, starke aber nicht-monotone Abhängigkeit von H_2O
46	NO_2^+	niedrige Zählraten, leicht antikorreliert mit H_2O
48	$NO^+(H_2O)$	sehr niedrige Zählraten, erst bei höherem H_2O sichtbar
55	$H_3O^+(H_2O)_2$	starke monotone Wasserdampfabhängigkeit
73	$H_3O^+(H_2O)_3$	niedrige Zählraten, steigt mit H_2O

3.4.4 Kalibration von $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$

Das Ziel der Kalibration von AIMS-H₂O ist, analytische Kalibrationsfunktionen der Ionenzählraten in Abhängigkeit der Wasserdampfkonzentration zu bestimmen. Im speziellen sollen also Fitfunktionen für die Zählraten von $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ gefunden werden, die analytisch invertierbar sind. Angewandt auf die Messungen im Flug kann dann von den Zählraten auf die atmosphärische Wasserdampfkonzentration rückgerechnet werden. In Abbildung 3.24 sind die beiden Ionen $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$, sowie die Messungen des Referenzinstruments (MBW 373LX) als Zeitreihe für eine typische Kalibrationssequenz gezeigt. Wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, wird dazu ein Kalibrationsgas aus synthetischer Luft mit verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen gleichzeitig vom Massenspektrometer und dem Taupunktspiegel vermessen. Die Flusseinstellungen bei der Erzeugung des Kalibrationsstroms werden dabei solange konstant gehalten, bis sich bei beiden Instrumenten ein stabiler Wert einstellt (typischerweise 5 bis 15 min). Zur Bestimmung der Kalibrationspunkte wird für beide Instrumente über die letzten 60 s jedes Plateaus gemittelt (der Mittelwert wird im Folgenden als Kalibrationspunkt bezeichnet). Die Voraussetzung eines stabilen Niveaus ist allerdings für den ersten Messwert in Abbildung 3.24 (UTC = 51000 s bei $H_2O = 68$ ppmv) nicht erfüllt. Bei diesem Messpunkt sinken die Zählraten des Massenspektrometers von beiden Ionen kontinuierlich ab. Der Taupunktspiegel hat hingegen am Ende des Plateaus ein stabiles Niveau erreicht. Dieser Kalibrationspunkt eignet sich also nicht für die Bestimmung der Kalibrationsfunktion. Er ist in den folgenden Grafiken trotzdem gezeigt, weil man damit einen Eindruck gewinnen kann, in welcher Größenordnung die Unsicherheiten liegen, die durch instabile Niveaus bei einer Kalibration entstehen können.

Der Grund für das kontinuierliche Abklingen der Zählrate liegt wahrscheinlich darin, dass durch das Zuschalten des feuchten Gasstroms für kurze Zeit sehr feuchte Luft durch die Leitungen geflossen ist, die sich vorher darin gesammelt hatte. Dafür spricht auch der Peak in

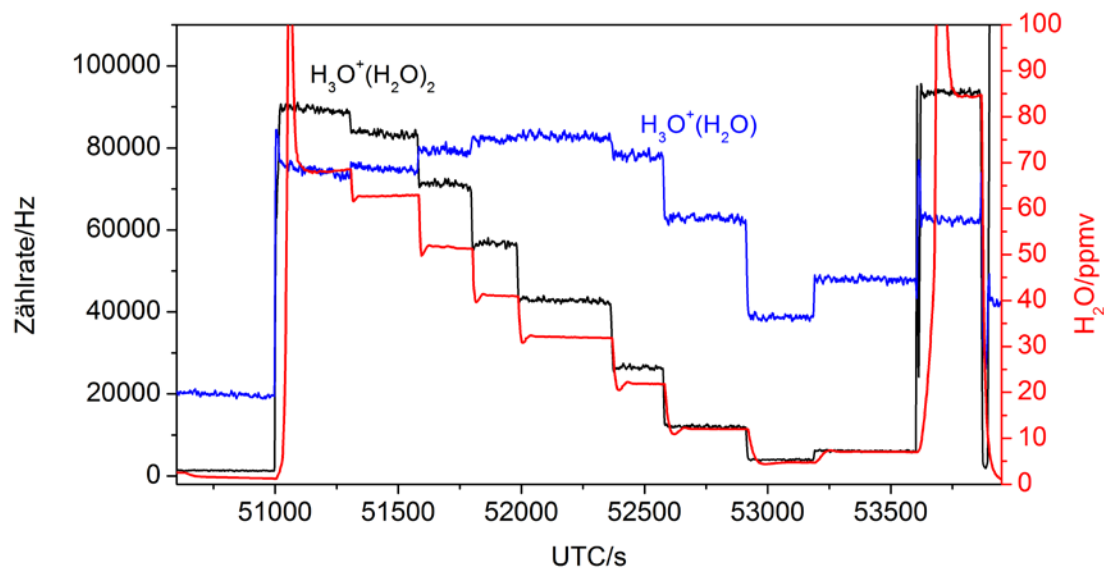


Abbildung 3.24: Zeitreihe der Ionenzählraten von $H_3O^+(H_2O)$ (blau), $H_3O^+(H_2O)_2$ (schwarz) und der Wasserdampfmessung mit dem Taupunktspiegel (rot) für eine typische Kalibrationssequenz im Labor. Diese Messung wurde am 24.09.2011 als Bodenmessung im Hangar im Rahmen der CONCERT 2011 Kampagne durchgeführt.

der Messung des Taupunktspiegels zu Beginn des Plateaus. Der Abbau der überschüssigen Feuchte im Massenspektrometer hätte hier also mehr Zeit gebraucht als die etwa 5 min des Messplateaus. In der logarithmischen Skala des Visualisierungsprogramms von AIMS-H₂O sind solche schwachen Trends allerdings nur sehr schwer sichtbar. Aufgrund der Tatsache, dass die Zählraten hier noch sinken, liegt der Mittelwert der Zählraten im Vergleich zu den anderen Kalibrationspunkten zu hoch. Der Punkt bei $H_2O = 68$ ppmv liegt in Abbildung 3.28 auch tatsächlich für beide Ionen oberhalb der Fitfunktion.

Trägt man die Mittelwerte der Zählraten der einzelnen Ionen gegen die gleichzeitig gemessenen Mittelwerte der Feuchtemessung des Taupunktspiegels auf, erhält man die in Abbildung 3.25 dargestellten Kalibrationspunkte. In der linken Grafik ist die Wasserdampfabhängigkeit der $H_3O^+(H_2O)_n$ -Hydrate ($n = 0,1,2,3$) dargestellt, rechts die der O_2^+ -Edukt-Ionen und die Zählrate der NO^+ -Ionen als Marker für die Stabilität der Gasentladung. Die Unsicherheiten der einzelnen Kalibrationspunkte setzen sich aus der Unsicherheit der Referenzmessung (x-Fehler) und der Unsicherheit der Mittelwertbestimmung der Zählrate (y-Fehler) zusammen. Beide Unsicherheiten sind hier sehr klein und nur in der vergrößerten Darstellung in Abbildung 3.28 gut erkennbar.

Die Wasserdampfabhängigkeit der einzelnen Ionen ist konsistent mit dem Verhalten der Zählraten in den Massenspektren aus dem vorherigen Abschnitt. Mit dieser Messung im Bereich von 0 bis 100 ppmv kann ein quantitativer Zusammenhang zwischen Feuchte und Zählrate hergestellt werden. Bei den hier verwendeten Einstellungen (zusammengefasst in Abschnitt 3.4.6) zeigen nur $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ eine deutliche wenn auch sehr unterschiedliche Wasserdampfabhängigkeit. $H_3O^+(H_2O)$ weist im Feuchtebereich zwischen 0 und 20 ppmv eine sehr hohe Sensitivität von bis zu 6000 Hz/ppmv auf. Bei etwa 30 ppmv hat die Zählrate allerdings bereits ihr Maximum, bei höheren Feuchten fällt sie langsam wieder ab. Der Anstieg der Zählrate von $H_3O^+(H_2O)_2$ ist im Feuchtebereich zwischen 20 und

60 ppmv mit maximal 1700 Hz/ppmv am größten. Bei weniger als 20 ppmv und mehr als 60 ppmv verläuft die Kurve flacher, der Anstieg ist aber durchgehend positiv. Wie schon in den Spektren in Abbildung 3.23 zu sehen ist, bleibt die Zählrate von H_3O^+ über den gesamten Kalibrationsbereich quasi konstant. Ähnliches gilt für das Hydrat-Ion $H_3O^+(H_2O)_3$, dessen Zählrate bis zu Wasserdampfkonzentrationen von 100 ppmv kaum ansteigt. Das O_2^+ -Ion in Abbildung 3.25 (rechts) zeigt das erwartete Verhalten eines Edukt-Ions. Die Zählrate ist maximal bei der kleinsten zugegebenen Feuchte und sinkt exponentiell mit steigender Wasserdampfkonzentration. Das liegt daran, dass mit steigendem H_2O durch die Reaktionen (R 6) und deren Nachfolgereaktionen O_2^+ immer weiter abgebaut wird. Auch die in der Grafik eingezeichneten Mittelwerte der NO^+ Zählraten zeigen das nach den Überlegungen in Abschnitt 3.2.3 erwartete Verhalten, nämlich keine sichtbare Veränderung der Zählrate mit der zugegebenen Feuchte. Die Zählraten liegen über die gesamte Kalibrationssequenz relativ konstant bei etwa 6000 Hz.

Vergleicht man den Verlauf der Zählraten von $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ mit den Messungen von Cunningham et al. (1972) in Abbildung 3.11 fällt auf, dass die Kurven bzw. Messpunkte zumindest für diese beiden Ionen relativ ähnlich aussehen. Das Experiment von Cunningham et al. (1972) hat einen ganz anderen Fokus als die Messungen hier, nämlich die zeitliche Entwicklung der H_3O^+ -Hydratverteilung bei einer festen Wasserdampfkonzentration. Dennoch beobachtet man ein ähnliches Verhalten in der Clusterbildung, wenn man entweder H_2O konstant hält und das Zeitverhalten betrachtet oder, wie hier, für eine Hydratverteilung im Gleichgewicht die Wasserdampfkonzentrationen variiert. Die Tatsache, dass das reine H_3O^+ -Ion in den Messungen hier ein gänzlich anderes Verhalten zeigt als bei Cunningham et al. (1972), liegt sehr wahrscheinlich daran, dass in dessen Experiment H_3O^+ als Primär-Ion aus der Reaktion mit CH_4 entsteht und in dieser Arbeit das bereits weiter reagierte $H_3O^+(OH)$ -Ion das primäre Produkt-Ion ist.

Um die Wasserdampfabhängigkeit der beiden sensitiven Ionen qualitativ zu verstehen, ist es hilfreich, den Kalibrationsbereich in Abbildung 3.25 grob in drei verschiedene Teile zu gliedern. Der erste Bereich umfasst die niedrigen Wasserdampfkonzentrationen bis etwa 30 ppmv. Der dominante Reaktionsweg ist in diesem Bereich die primäre Reaktionskette von O_2^+ zu $H_3O^+(H_2O)$ über die Reaktionen (R 6) bis (R 9). Deshalb sinkt in diesem Bereich die Zählrate des Edukt-Ions O_2^+ stark ab und die von $H_3O^+(H_2O)$ steigt stark an. Die Zählrate von $H_3O^+(H_2O)_2$ steigt in diesem Bereich bereits ebenfalls, allerdings deutlich flacher als die vom niedrigeren Hydrat. Die Anlagerungsreaktion (R 11) findet also bereits statt, wird aber durch die niedrige Konzentration der Reaktionspartner $H_3O^+(H_2O)$ und H_2O begrenzt. Aus der Anzahl der an der Reaktionskette zu $H_3O^+(H_2O)_2$ beteiligten Wasserdampfmoleküle ergibt sich eine kubische Wasserdampfabhängigkeit der Zählrate. Am oberen Ende dieses Bereichs (bei etwa 30 ppmv) hat die Zählrate von $H_3O^+(H_2O)$ ihr Maximum erreicht. In diesem Punkt hat die Kombination aus den Reaktionen (R 6) bis (R 9) die gleiche Rate wie (R 11). Es entstehen also genauso viele $H_3O^+(H_2O)$ -Ionen aus O_2^+ , wie $H_3O^+(H_2O)$ -Ionen zum nächsthöheren Hydrat reagieren. Im zweiten Bereich zwischen etwa 30 und 90 ppmv ändert sich dieses Verhalten. Aufgrund der höheren Anzahl der Wassermoleküle und den bereits deutlich abgebauten Edukt-Ionen ist in diesem Bereich die Anlagerungsreaktion (R 11) zu

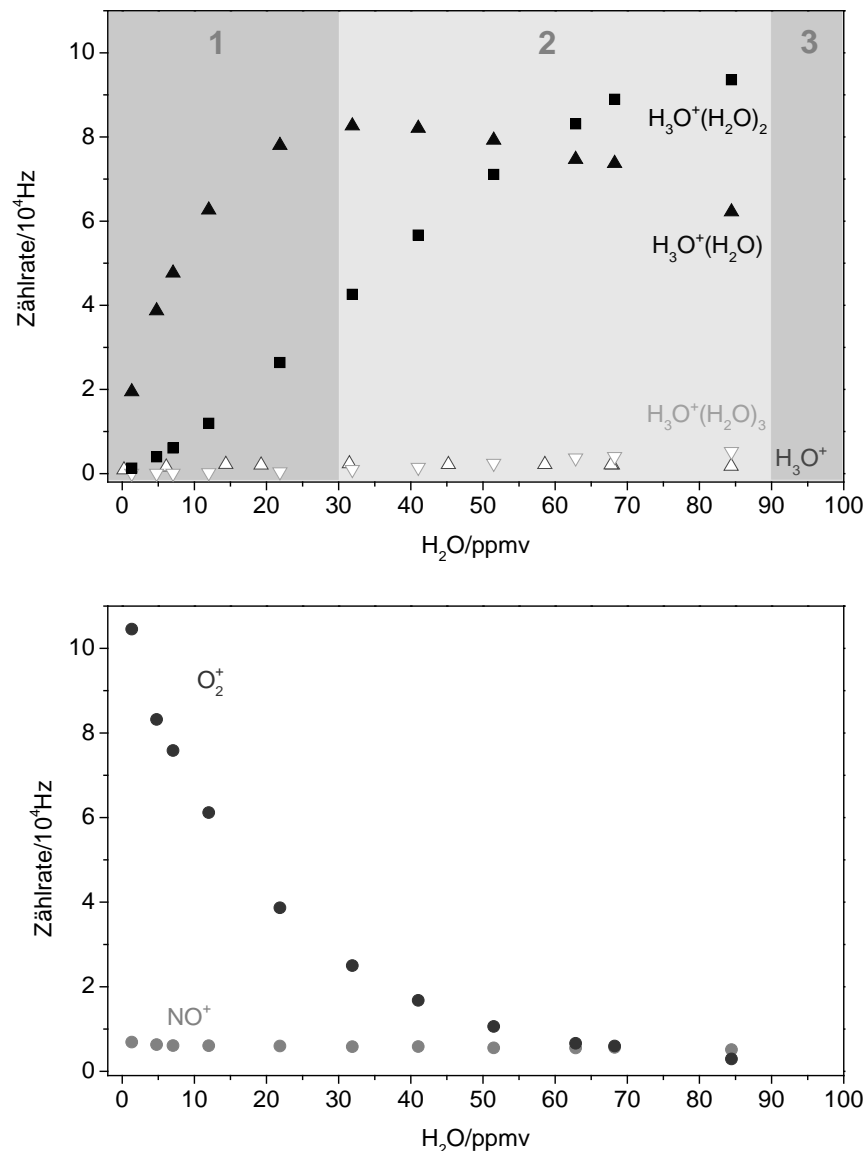


Abbildung 3.25: Mittelwerte der Ionenzählraten in Abhängigkeit der zugegebenen Wasserdampfkonzentration. Oben sind die Zählraten der $H_3O^+(H_2O)_n$ Ionen mit $n = 0,1,2,3$ gezeigt. Nur für $n = 1,2$ ist eine starke Wasserdampfabhängigkeit zu sehen. Die drei charakteristischen Bereiche der Ionenreaktionen sind grau markiert. Unten ist das Edukt-Ion O_2^+ und der Stabilitätsmarker NO^+ eingezeichnet.

$H_3O^+(H_2O)_2$ dominant. $H_3O^+(H_2O)$ sinkt in diesem Bereich, während $H_3O^+(H_2O)_2$ den größten Anstieg in der Zählrate aufweist. Im dritten Bereich bei mehr als 90 ppmv Wasserdampf reagieren die O_2^+ -Ionen nahezu vollständig mit Wasserdampf zu $H_3O^+(H_2O)$.

Man beobachtet für diese Feuchten nur noch sehr geringe Zählraten auf den Massen der Edukt-Ionen. Der komplette Abbau der Edukt-Ionen bedeutet, dass auch bei weiter steigenden Wasserdampfkonzentrationen nicht mehr $H_3O^+(H_2O)$ -Ionen gebildet werden können. Änderungen in den Zählraten kommen in diesem Bereich also nur durch Verschiebungen in der Hydratverteilung über (R 10) zustande. Bei steigenden Wasserdampfkonzentrationen verschiebt sich das Gleichgewicht der Hydratverteilung dabei hin zu höheren Hydraten. Man beobachtet deshalb einen leichten Anstieg der Zählraten der höheren Hydrate $H_3O^+(H_2O)_2$ und $H_3O^+(H_2O)_3$. Da die Zählratenänderungen nur durch eine Umverteilung der Hydrate

zustande kommen, muss die Zählrate des $H_3O^+(H_2O)$ -Ions in gleichem Maße abnehmen, wie die Zählraten der höheren Hydrate zunehmen.

Für die quantitative Wasserdampfmessung ist letztlich das Ziel, die Kalibrationsfunktionen für $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ zu bestimmen. In einem ersten Schritt werden dafür Funktionen verwendet, die man aus der Theorie der Reaktionskinetik in Abschnitt 3.2.3 ableiten kann. Diese Überlegung beschränkt sich zunächst auf das $H_3O^+(H_2O)_2$ -Ion, da es im Vergleich zu $H_3O^+(H_2O)$ einen deutlich größeren dynamischen Bereich umfasst und deshalb sowohl für Messungen in der trockenen Stratosphäre als auch in der oberen Troposphäre geeignet ist. Der Ansatz kann später auch auf das $H_3O^+(H_2O)$ -Ion übertragen werden. Entsprechend der beschriebenen drei Bereiche der Reaktion zu $H_3O^+(H_2O)_2$ sind die Mittelwerte der Zählraten in Abbildung 3.26 mit zwei verschiedenen Funktionen angepasst, wobei die Bereiche 2 und 3 mit einer gemeinsamen Fitfunktion erfasst werden. Die Kalibrationspunkte im Bereich 1 bei niedrigen Feuchten bis 30 ppmv, können durch ein Polynom dritten Grades angepasst werden.

$$f_1(x) = a_1x^3 + a_2x^2 + a_3x + a_4 \quad (3.29)$$

Die Funktion ist in Abbildung 3.26 als rote Linie eingezeichnet. Für den zweiten Bereich erwartet man ein exponentielles Sättigungsverhalten durch den Abbau der Edukt-Ionen. Diese setzt sich im dritten Bereich fort und ist von einem linearen Anstieg überlagert, der durch die Umverteilung der Hydrate verursacht wird. Man kann diese beiden Bereiche also in einer Fitfunktion zusammenfassen.

$$f_{2,3}(x) = b_1e^{-b_2x} + b_3x + b_4 \quad (3.30)$$

Diese als blaue Linie in Abbildung 3.26 eingezeichnete Kurve wurde durch die Kalibrationspunkte größer 30 ppmv gelegt, wobei der Ausreißer bei 68 ppmv für die Berechnung der Funktion nicht berücksichtigt wurde.

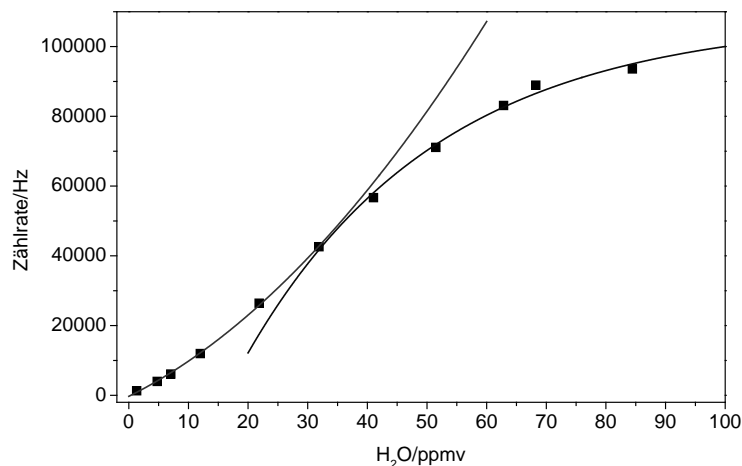


Abbildung 3.26: Anpassung von zwei Funktionen an die Kalibrationspunkte von $H_3O^+(H_2O)_2$. Aus der Reaktionskinetik lässt sich ein kubisches Verhalten bei niedrigen Wasserdampfkonzentrationen und eine exponentielle Sättigung bei hohen Wasserdampfkonzentrationen ableiten.

Die Verwendung dieser beiden Fitfunktionen ist insofern naheliegend, als dass ihre Form sich direkt aus der Reaktionskinetik in der Ionenquelle ableiten lässt. Für die Flugmessungen, bei denen die Kalibrationsfunktion invertiert werden soll um aus der Zählrate die atmosphärische

Wasserdampfkonzentration zu bestimmen, sind diese Funktionen allerdings aus mehreren Gründen nicht praktikabel. Neben der Tatsache, dass man zwei verschiedene Funktionen benötigt, haben beide Funktionen zusammen insgesamt 8 freie Parameter. Man müsste also zum einen für jede Kalibration sehr viele Punkte aufnehmen, um eine sinnvolle Anpassung durchführen zu können. Damit besteht die Gefahr, dass man Fehler oder Instabilitäten in den Kalibrationsmessungen übersieht, weil die Fitfunktionen unterbestimmt sind. Die Fitroutine müsste zudem gewährleisten, dass die Funktionen an dem Übergang von Bereich 1 zu Bereich 2 stetig differenzierbar ineinander übergehen, um Sprünge in den atmosphärischen Messungen zu vermeiden. Das Hauptproblem bei diesen Fitfunktionen ist allerdings, dass die Grenze zwischen Bereich 1 und Bereich 2 nicht genau bekannt ist. Man müsste also für jede Kalibrationssequenz einen Übergangsparameter von f_1 zu $f_{2,3}$ abschätzen, was einen zusätzlichen Unsicherheitsfaktor für die Kalibration bedeutet.

Aus diesen Gründen wurde für AIMS-H₂O letztlich eine pragmatischere Fitfunktion gewählt, nämlich eine sogenannte Boltzmann-Funktion.

$$g(x) = \frac{c_1 - c_2}{1 + e^{((x-x_0)/dx)}} + c_2 \quad (3.31)$$

Diese Funktion beschreibt eine S-förmige Kurve, eine suggestive Visualisierung der einzelnen freien Parameter ist in Abbildung 3.27 gezeigt.

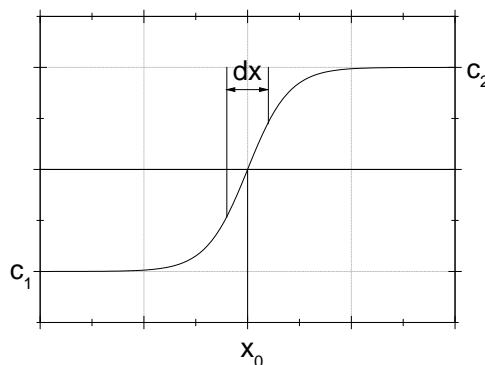


Abbildung 3.27: Veranschaulichung der vier freien Parameter der Boltzmann-Funktion. c_1 und c_2 sind die Asymptoten für $x \rightarrow \pm\infty$, x_0 der Spiegelpunkt der Kurve und dx ein Maß für den Anstieg der Kurve in x_0 .

Der Fit der Zählraten von $H_3O^+(H_2O)_2$ ist auf der linken Seite in Abbildung 3.28 zu sehen. Wieder wurde der Punkt bei 68 ppmv nicht berücksichtigt. Für die anderen Kalibrationspunkte liefert die Boltzmann-Funktion eine sehr gute Näherung, der Wert für die Korrelation liegt hier bei 0,9997. Die gleiche Funktion lässt sich ebenso für den Fit der Zählraten des $H_3O^+(H_2O)$ -Ions im ersten Bereich bis 30 ppmv verwenden (Abbildung 3.28 rechts). Um mögliche Uneindeutigkeiten bei der Zuordnung von Zählrate zu Wasserdampfkonzentration zu vermeiden, muss man bei Verwendung des $H_3O^+(H_2O)$ -Ions aber sicherstellen, dass die Feuchten unterhalb des Maximums der Kalibrationspunkte liegen. Das $H_3O^+(H_2O)$ -Ion ist also bis zu maximalen Feuchten von 25 ppmv zur Auswertung geeignet. Verwendet man $H_3O^+(H_2O)$ zur Bestimmung der Feuchte ist es sinnvoll, parallel die Zählrate von $H_3O^+(H_2O)_2$ zu beobachten, um sicherzustellen, dass man sich im richtigen Feuchtebereich befindet.

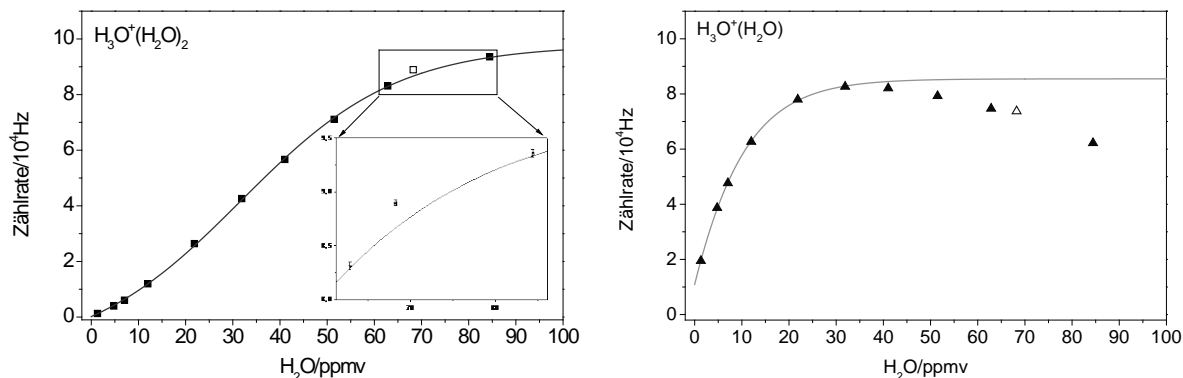


Abbildung 3.28: Boltzmann Fit für die Kalibration von $H_3O^+(H_2O)_2$ (links) und $H_3O^+(H_2O)$ (rechts). Zur Veranschaulichung der Unsicherheiten der einzelnen Kalibrationspunkte ist auf der linken Seite ein Ausschnitt der Kalibrationskurve vergrößert dargestellt. Für den Fit auf der rechten Seite wurden nur die Datenpunkte bis zur maximalen Zählrate bei etwa 30 ppmv berücksichtigt.

Im Vergleich zu dem Fit mit zwei verschiedenen Funktionen hat der Fit mit der Boltzmann-Funktion den wesentlichen Vorteil, dass man hier nur eine Funktion mit vier freien Parametern hat. Diese ist darüber hinaus immer analytisch invertierbar, was die Umrechnung der Zählraten in Wasserdampfkonzentrationen vereinfacht. Die atmosphärische Wasserdampfkonzentration erhält man aus den im Flug gemessenen Zählraten durch Inversion von Gleichung (3.31).

$$H_2O_{atm} = dx \cdot \ln\left(\frac{c_1 - c_2}{\text{Zählrate} - c_2} - 1\right) + x_0 \quad (3.32)$$

Wenn die vier freien Parameter aus der Kalibration bekannt sind, lässt sich die Wasserdampfkonzentration für den gesamten Kalibrationsbereich bestimmen. Aus wenigstens vier Kalibrationspunkte erhält man einen eindeutigen Fit ohne wechselseitige Abhängigkeiten der Parameter. Für die Kalibration aus Abbildung 3.28 sind die Parameter der Boltzmann-Funktion in Tabelle 3.3 beispielhaft für beide Ionen aufgelistet.

Die absoluten Zählraten und die Breite des dynamischen Messbereichs hängen von einer großen Anzahl von Parametern ab. Dazu gehören neben elektrischen Potentialen im Massenspektrometer insbesondere die Druck- und Flusseinstellungen in der Ionenquelle. In den folgenden Abschnitten wird der Einfluss der wichtigsten Parameter auf die Messung und ihre Optimierung für die Wasserdampfmessung in der UTLS diskutiert.

Tabelle 3.3: Parameter der Boltzmann-Fitfunktion für die Kalibration in Abbildung 3.28.

	$H_3O^+(H_2O)_2$	$H_3O^+(H_2O)$
c_1	-14280	-378620
c_2	99130	85470
dx	16,7	9,1
x_0	32,1	-15,0

3.4.5 Druckabhängigkeit des dynamischen Messbereichs

Einer der einflussreichsten Parameter für die Kalibration von AIMS-H₂O ist der Druck in der Ionenquelle. Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Reaktionen in der Ionenquelle unter verschiedenen Flussbedingungen wurde ein Versuchsaufbau mit einem Nadelventil vor der Ionenquelle und einem Drosselventil direkt vor der Scrollpumpe gewählt (Abbildung 3.29). Vor dem Nadelventil wird Kalibrationsgas mit einer definierten Wasserdampfkonzentration bei Außendruck (ca. 950 hPa) zugegeben. Aufgrund des hohen Druckunterschieds zwischen Außendruck und Druck in der Ionenquelle fungiert das Nadelventil dabei als kritische Düse. Damit ist der Fluss durch das Ventil bei einer festen Ventilstellung und konstantem Außendruck immer gleich groß. Über das Drosselventil vor der Scrollpumpe kann in diesem Aufbau der Druck in der Ionenquelle p_{IQ} bei konstantem Massenfluss durch das Massenspektrometer variiert werden. Auch eine Variation des Flusses bei konstanten p_{IQ} ist in diesem Aufbau möglich, wenn man über das Nadelventil einen neuen Fluss einstellt und die damit verbundene Änderung in p_{IQ} durch Verstellen des Drosselventils wieder kompensiert.

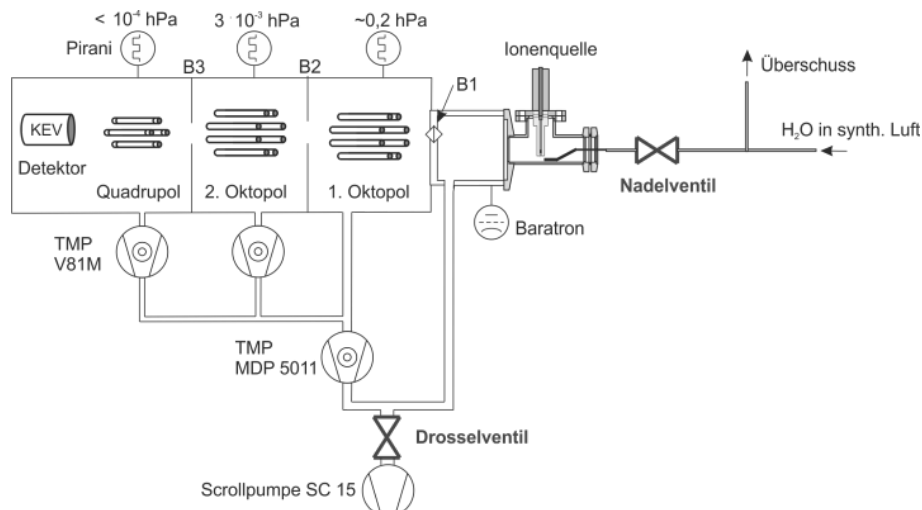


Abbildung 3.29: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Reaktionen in der Ionenquelle und zur Optimierung der Flussbedingungen im Massenspektrometer.

Die Abhängigkeit der Kalibrationspunkte von $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ vom Druck in der Ionenquelle ist in Abbildung 3.30 für zwei verschiedene Druckeinstellungen bei 5,3 hPa und 11,7 hPa gezeigt. Für diesen Versuch wurde der Druck durch Änderung der Ventilstellung am Drosselventil variiert. Das Nadelventil und damit der Massenfluss durch die Ionenquelle wurden nicht verändert. Die Abhängigkeit der Zählraten von p_{IQ} ist deshalb besonders interessant, weil eine Druckänderung nicht nur eine Veränderung der absoluten Zählraten bewirkt, sondern auch den dynamischen Messbereich beeinflusst. Der dynamische Bereich zeichnet sich dadurch aus, dass entweder $H_3O^+(H_2O)$ oder $H_3O^+(H_2O)_2$ eine deutliche Wasserdampfabhängigkeit zeigen. Als obere Grenze des dynamischen Bereichs wird hier die Feuchte definiert, bei der die Boltzmann Fitfunktion 90% ihres Maximalwerts c_2 erreicht hat. In Abbildung 3.30 sind die 90%-Schranken für die Fitfunktion von $H_3O^+(H_2O)_2$ eingetragen. Für Konzentrationen oberhalb dieses Wertes wird der Anstieg der Kalibrationsfunktion so klein, dass eine sinnvolle Messung nicht mehr möglich ist oder zumindest erheblich höhere Unsicherheiten impliziert. Diese 90%-Schranke wird auch als

Abschneidegrenze für die Auswertung der Flugzeugmessungen verwendet, d.h. alle Zählraten die größer als $0,9 \cdot c_2$ sind, werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. In Richtung niedriger Feuchten ist eine solche Festlegung zur Begrenzung des Messbereichs nicht notwendig.

Generell ist zu beobachten, dass der dynamische Messbereich bei höherem Druck kleiner und hin zu niedrigeren Feuchten verschoben ist. Für das $H_3O^+(H_2O)_2$ -Ion steigen die Zählraten im Versuch mit $p_{IQ}=5,3$ hPa (Abbildung 3.30 links) über den kompletten untersuchten Feuchtebereich deutlich an. Die 90%-Schranke der Boltzmann-Fitfunktion liegt hier bei etwa 89 ppmv. Bei einem Druck von 11,7 hPa in der Ionenquelle ist die 90%-Schranke bereits bei 29 ppmv erreicht. Der dynamische Bereich ist hier auf ein Drittel reduziert. Die Sensitivität, also der Anstieg der Kurve ist in dem Bereich dafür deutlich größer. Ein analoges Verhalten beobachtet man auch für das $H_3O^+(H_2O)$ -Ion, bei dem die obere Grenze des dynamischen Messbereichs von 20 ppmv bei 5,3 hPa auf 7 ppmv bei 11,7 hPa reduziert wird. Die deutlich frühere Sättigung des Ionensignals bei höherem Druck in der Ionenquelle hat zwei hauptsächliche Ursachen. Ein höherer Druck bedeutet, dass die Teilchendichte in der Ionenquelle größer ist. Deshalb steigen die Stoßwahrscheinlichkeit und damit die Raten der Reaktionen, die die hier beobachteten Produkte hervorbringen. Da in diesem Versuch der Massenfluss konstant gehalten wurde, sinkt der Volumenstrom und damit die Geschwindigkeit des Gasstroms mit steigendem Druck. Ein Ion oder Molekül hat also nicht nur mehr potentielle Reaktionspartner zur Verfügung, sondern es steigt auch der Zeitraum, der für die Reaktion zur Verfügung steht. Beide Effekte zusammen führen dann dazu, dass die Edukte bereits bei deutlich niedrigeren Wasserdampfkonzentrationen abgebaut sind.

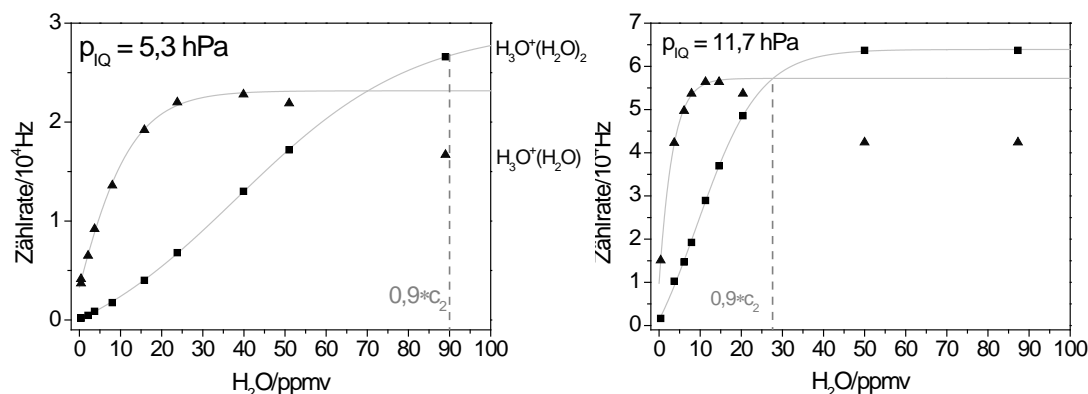


Abbildung 3.30: Kalibrationskurven von $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ für zwei verschiedene Druckeinstellungen in der Ionenquelle. Bei 11,7 hPa (rechts) ist die Sättigung der Zählraten schon bei deutlich niedrigeren Wasserdampfkonzentrationen erreicht als bei 5,3 hPa (links).

Neben der Veränderung des dynamischen Bereichs werden auch die Absolutwerte der Zählraten von der Druckänderung beeinflusst. Die Maximalwerte der Zählraten liegen im Versuch mit 11,7 hPa fast dreimal so hoch wie bei der Kalibration mit niedrigerem Druck. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der Ionisationsprozess selbst, also in erster Linie die Bildung von O_2^+ -Ionen, bei höherem Druck effizienter abläuft. Mit steigendem Druck in der Ionenquelle steigt also die Sensitivität, der dynamische Bereich wird allerdings kleiner. Je nach Feuchtebereich, gilt es einen Kompromiss zwischen Sensitivität und dynamischen Messbereich zu finden. Bei dieser Optimierung muss man allerdings berücksichtigen, dass eine höhere Sensitivität für die Qualität der Messung nur dann einen Gewinn bringt, wenn das Rauschen des Messsignals nicht oder weniger stark mit ansteigt. Die für die Signalqualität

interessante Fragestellung ist dabei, wie groß eine Feuchteänderung mindestens sein muss, um sie mit dem Instrument noch zuverlässig detektieren zu können (siehe Abschnitt 3.5.3). Im Fall der in Abbildung 3.30 gezeigten Druckvariation steigen sowohl Sensitivität als auch das Rauschen des Signals mit steigendem Druck an. Netto führt eine Erhöhung des Drucks also nur zu einer Verkleinerung des dynamischen Bereichs, und nicht zu einer Verbesserung der Signalqualität. Für atmosphärische Messungen kann p_{IQ} (solange die Gasentladung stabil bleibt) folglich so gewählt werden, dass der dynamische Messbereich optimal zu den erwarteten Wasserdampfkonzentrationen passt.

3.4.6 Betriebsparameter von AIMS-H₂O

3.4.6.1 Druck- und Flussbedingungen

Für den Betrieb im Flugzeug wurden der Druck in der Ionenquelle p_{IQ} und der Massenfluss in das Massenspektrometer \dot{m} mit dem in Abbildung 3.29 gezeigten Laboraufbau nach folgenden Kriterien mit abnehmender Priorität optimiert. Wichtigstes Kriterium ist die Stabilität der Gasentladung. Zu diesem Zweck muss der Druck in der Ionenquelle größer als etwa 1 hPa sein, ansonsten wird die Entladung instabil. Ebenfalls wichtig ist die Abstimmung des dynamischen Messbereichs auf die Feuchten, die man in der Atmosphäre messen möchte. Dieser dynamische Bereich wird mit steigendem p_{IQ} kleiner. Innerhalb der Grenzen dieser beiden Kriterien gilt es dann, die Signalqualität (siehe Abschnitt 3.5.3) zu optimieren. Für den Fall, dass danach noch Spielraum für die Einstellung von Fluss und Druck besteht, sollte man den Fluss möglichst groß wählen, um die Aufenthaltszeit der Moleküle in der Einlassleitung möglichst klein zu halten. Als optimierte Werte für die Messungen in der UTLS Region werden für den Flugzeugaufbau die Parameter $p_{IQ} = 5,3$ hPa und $\dot{m} = 650$ sccm verwendet. In dieser Kombination ist das Drosselventil vor der SC15 Scrollpumpe komplett geöffnet, es hat also im Flug keinerlei regulierende Wirkung. Das hat den zusätzlichen Vorteil, dass eine mögliche Fehlerquelle durch Veränderung der Ventilstellung eliminiert wird.

3.4.6.2 Potentiale

In Tabelle 3.4 sind die Spannungsparameter aufgelistet mit denen AIMS-H₂O während der Kampagne CONCERT 2011 betrieben wurde (Notation siehe Abschnitt 3.1.3). Die Ionen werden in der Ionenquelle bei einem positiven Umgebungspotential von $U_{IQ} = 5,2$ V erzeugt und dann über die Potentialdifferenz von $U_{B1} - U_{IQ} = -0,4$ V zur ersten Lochblende hin beschleunigt. Die gemessenen Zählraten sind dabei nur wenig sensitiv auf die Absolutwerte der beiden Spannungen U_{IQ} und U_{B1} solange $U_{B1} < U_{IQ}$ ist. In der Kammer werden die Ionen weiter durch die Potentialdifferenzen $U_{O1_DC} - U_{B1} = -2,0$ V und $U_{B2} - U_{O1_DC} = -2,8$ V beschleunigt. Der Ionenstrahl reagiert dabei sehr sensitiv auf das Gleichspannungspotential U_{O1_DC} am ersten Quadrupol. In der Kammer mit dem zweiten Oktopol werden die Ionen in zwei Schritten weiter beschleunigt und zwar mit $U_{O2_DC} - U_{B2} = -20,7$ V und $U_{B3} - U_{O2_DC} = -128,8$ V. Im Vergleich zum ersten Oktopol ist der Ionentransfer in dieser Kammer deutlich weniger sensitiv auf die eingestellten Gleichspannungspotentiale. Zwischen B3 und dem Eingang in den Quadrupol werden die Ionen dann wieder abgebremst. Messungen, bei denen U_{B3} variiert wurde, zeigen aber, dass es für die Ionentransmission durch das

Massenspektrometer wichtig ist, dass möglichst viele der anfangs erzeugten Ionen bis in die Quadrupolkammer kommen. Das abstoßende Potential zwischen B3 und dem Quadrupol führt dagegen kaum zu Ionenverlusten. Das kann unter anderem damit zusammenhängen, dass Stoßprozesse zwischen Ionen und Molekülen in der Quadrupolkammer durch den geringen Druck kaum noch eine Rolle spielen. Die Potentiale sind also so gewählt, dass die Ionen möglichst effizient durch die beiden Oktopole bis zum Eingang der Quadrupolkammer beschleunigt werden. Nach der Massenselektion im Quadrupol werden die Ionen dann durch die hohe Potentialdifferenz von $U_{D3} - U_{Post} = -2489 \text{ V}$ stark beschleunigt und damit in Richtung der Detektorfläche angezogen. Die aus der Detektoroberfläche ausgeschlagenen Primärelektronen werden dann durch das Potential $U_{D1} - U_{D3} = 2500 \text{ V}$ in Richtung der Kathode beschleunigt und lösen dabei die Sekundärelektronen aus, die die Elektronenlawine und damit den Messimpuls generieren. Die gemessenen Ionenzählraten steigen an, wenn man den Betrag von U_{D3} und die Differenz $U_{D1} - U_{D3}$ erhöht. Dass sich beide Parameter nicht weiter erhöhen lassen als in Tabelle 3.4 angegeben, liegt daran, dass nur eine Hochspannungsversorgung mit negativer Polarität im Massenspektrometer eingebaut ist. Laut Herstellerangaben sollte die Potentialdifferenz $U_{D1} - U_{D3}$ außerdem nicht dauerhaft über 2500V liegen, da sonst die Lebensdauer des Detektors deutlich reduziert wird. Die Tatsache, dass für die Spannungen U_{D1} und U_{D3} -50 und -2450V anstatt 0 und -2500 V gewählt wurden, liegt darin begründet, dass das elektronische Rauschen des Messsignals deutlich größer wird, wenn die Spannungsversorgung von U_{D1} abgeschaltet ist. Der wahrscheinliche Grund dafür ist, dass die elektrische Verbindung zwischen Spannungsversorgung und Detektor in diesem Fall verstärkt durch störende Strahlung oder induktive Kopplung innerhalb des Geräts beeinflusst wird.

Tabelle 3.4: Spannungseinstellung für die Wasserdampfmessung mit AIMS-H₂O. Mit diesen Parametern wurde das Instrument während der CONCERT 2011 Kampagne betrieben.

	Symbol	Spannung/V	Frequenz/MHz
Wand Ionenquelle	U_{IQ}	5,2	DC
Kathode	U_{HV_IQ}	5000	DC
Lochblende B1	U_{B1}	4,8	DC
1. Oktopol DC	U_{O1_DC}	2,8	DC
1. Oktopol RF	U_{O1_RF}	60	1,3
Lochblende B2	U_{B2}	0	DC
2. Oktopol DC	U_{O2_DC}	-20,7	DC
2. Oktopol RF	U_{O2_RF}	50	2,1
Lochblende B3	U_{B3}	-149,5	DC
Quadrupol DC	Φ_0	0..200	DC
Quadrupol RF		0..3200	2,1
Pre- und Postfilter	$U_{Pre} \text{ \& } U_{Post}$	39	DC
Detektor Anode	U_{D3}	-2450	DC
Detektor Kathode	U_{D1}	50	DC

3.4.6.3 Messesequenz und Integrationszeiten

Bei der Wahl der charakteristischen Zeiten *dwell-time* und *settle-time* (vgl. Abschnitt 3.1.4) im *hop*-Modus gilt es, einen sinnvollen Kompromiss zwischen Messgeschwindigkeit und Qualität des Messsignals zu finden. Je größer die *dwell-time* ist, während der die Spannungseinstellungen am Quadrupol konstant gehalten werden, desto geringer ist das Rauschen des Signals. Andererseits verringert eine große *dwell-time* die Messfrequenz. Die Einstellungen die für den *hop*-Modus während CONCERT 2011 verwendet wurden, sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Tabelle 3.5: Abfolge der Messung der verschiedenen Ionen im *hop*-Modus und Integrationszeiten für die einzelnen Ionen.

Masse/amu	Ion	<i>settle-time</i> /ms	<i>dwell-time</i> /ms
30	NO^+	14	52
19	H_3O^+	14	27
32	O_2^+	14	27
55	$H_3O^+(H_2O)_2$	14	102
73	$H_3O^+(H_2O)_3$	14	52
55	$H_3O^+(H_2O)_2$	14	102
37	$H_3O^+(H_2O)$	14	102
55	$H_3O^+(H_2O)_2$	14	102
37	$H_3O^+(H_2O)$	14	102
55	$H_3O^+(H_2O)_2$	14	102
37	$H_3O^+(H_2O)$	14	102
55	$H_3O^+(H_2O)_2$	14	102

Bei der Messung im *hop*-Modus werden die Spannungen am Quadrupol der Reihe nach so verändert, dass die Ionen nacheinander in der Reihenfolge gemäß Tabelle 3.5 gemessen werden. Der Messzyklus wiederholt sich nach Messung der letzten Masse wieder von vorne. Die *settle-time* wurde für alle Ionen gleich gewählt, sie liegt bei etwa 14 ms. Für die Ionen $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$, die für die Berechnung der Wasserdampfkonzentration verwendet werden, wurde die *dwell-time* auf 102 ms festgesetzt, um ein gutes Verhältnis von Messgeschwindigkeit und Signalqualität zu erhalten. Für alle anderen Ionen, die nur als Kontrollgrößen fungieren kann die *dwell-time* auf 27 bzw. 52 ms verringert werden. Bei diesen Ionen wirkt sich ein erhöhtes Signalrauschen nicht nachteilig auf die Wasserdampfmessung aus. Um Messfrequenz der Wasserdampfmessung weiter zu erhöhen, wurden die beiden wasserdampfsensitiven Ionen in einem Durchlauf mehrmals gemessen. Ein kompletter Messzyklus dauert etwa 1,15 s, wobei das $H_3O^+(H_2O)$ -Ion dabei dreimal gemessen wird und das $H_3O^+(H_2O)_2$ -Ion fünfmal. $H_3O^+(H_2O)_2$ wird also mit etwa 4 Hz gemessen, $H_3O^+(H_2O)$ mit etwa 2,5 Hz. Die hohe Messfrequenz von $H_3O^+(H_2O)_2$ ist deshalb erwünscht, weil dieses Ion hauptsächlich zur Feuchtemessung in der oberen Troposphäre benutzt wird, wo schnelle Feuchteänderungen in Zirren oder Kondensstreifen zu erwarten sind. Die niedrigen Feuchten in der unteren Stratosphäre, die mit $H_3O^+(H_2O)$

gemessen werden, weisen in der Regel eine deutlich kleinere Variabilität auf. Deshalb ist die Messfrequenz hier nicht so entscheidend wie in der oberen Troposphäre.

3.4.6.4 Massenauflösung

Die Massenauflösung wurde für die Flugzeugmessungen so gewählt, dass die Zählraten maximiert werden und benachbarte Ionenmassen einen möglichst geringen Einfluss aufeinander haben. Da mit dem hier genutzten Reaktionsschema alle Massen, die zur Auswertung der Messung verwendet werden mindestens 2 amu voneinander entfernt sind und auch keine Interferenzerscheinungen in der Nähe der betrachteten Ionenmassen zu beobachten sind, kann die Auflösung des Massenspektrometers für die Wasserdampfmessung im Vergleich zur Messung von anderen Spurengasen etwas gröber gewählt werden. Abbildung 3.31 zeigt einen Ausschnitt aus einem Massenspektrum mit der Auflösung, die während der CONCERT 2011 Kampagne eingestellt war. Die Halbwertsbreite der Peaks (Δm) ist für alle Massen im Bereich von 10 bis 100 amu innerhalb der Unsicherheit der Zählstatistik konstant und liegt bei etwa 1 amu. Um den Einfluss eines Peaks auf die direkt benachbarten Ionen abzuschätzen, ist es ausreichend, hier den Peak des O_2^+ -Ions mit der höchsten insgesamt gemessenen Zählrate zu betrachten.

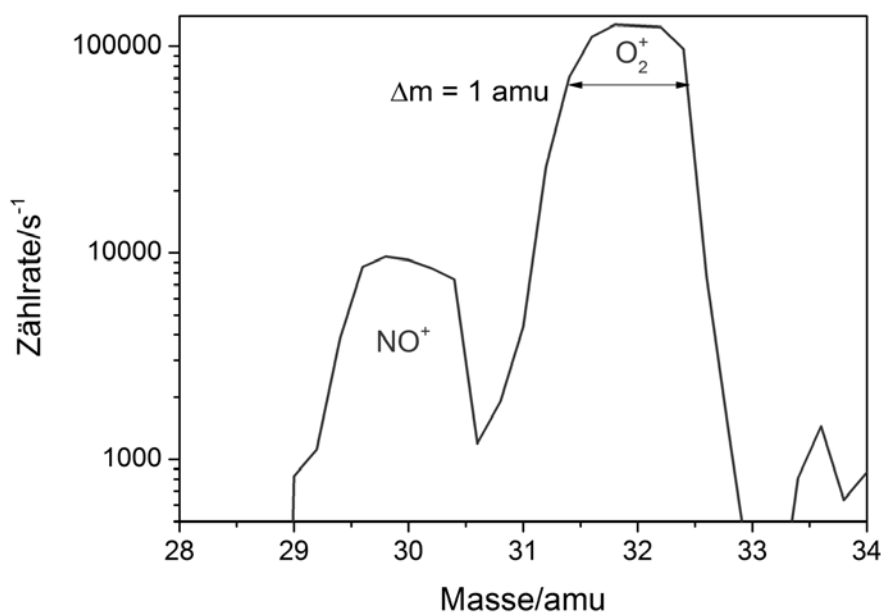


Abbildung 3.31: Ausschnitt aus dem Massenspektrum einer Labormessung vom 22.09.2011 im Bereich von 28 bis 34 amu. Man sieht die beiden Peaks von NO⁺ bei 30 amu und von O₂⁺ bei 32 amu. Das Δm von 1 amu ist über die Halbwertsbreite des Peaks definiert.

Die Erhöhung der Zählrate auf einer spezifischen Masse durch Einflüsse von Ionen auf benachbarten Massen wird dadurch quantifiziert, dass man untersucht, auf welchen Bruchteil seiner maximalen Zählrate ein Peak in einem gewissen Abstand von seinem Zentrum gefallen ist. Für die hier gewählten Einstellungen ist die Zählrate des O₂⁺-Peaks bei 32 amu bei 1 amu Abstand vom Zentrum auf etwa 1/10 (links) bis 1/100 (rechts) des Maximalwerts gefallen. Die leicht asymmetrische Form der Peaks mit einer steileren Flanke auf der rechten Seite des Peaks und einer flacheren auf der linken Seite ist eine systematische Eigenschaft des Quadrupol-Massenspektrometers und möglicherweise durch Aufladungseffekte am

Quadrupol beim Durchfahren der Gleich- und Wechselspannung bedingt. Die Breite des Peaks zeigt, dass die verwendete Auflösung zu grob wäre, wenn man die Zählraten auf zwei direkt benachbarten Ionenmassen mit 1 amu Abstand auswerten wollte. Da alle im Massenspektrum von AIMS-H₂O auftretenden Peaks mindestens einen Abstand von 2 amu haben, ist es sinnvoll diese gröbere Auflösung zu wählen, um die Zählratenausbeute zu maximieren. In einem Abstand von 2 amu ist der Einfluss eines potentiell störenden Ions auf die jeweilige Zählrate vernachlässigbar klein und muss deshalb bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden.

3.5 Fehlerquellen bei AIMS-H₂O

Aufgrund der Komplexität des Massenspektrometers gibt es bei AIMS-H₂O eine ganze Reihe von möglichen Fehlerquellen, die sich negativ auf die Genauigkeit der Messung auswirken können. In der Summe ergibt sich für die Unsicherheit der gemessenen Wasserdampfkonzentration im Flug dabei ein Wert zwischen 8 und 15%. Die meisten Fehlereinflüsse können durch Maßnahmen wie z. B. regelmäßige Kalibration des Instruments oder Einhalten notwendiger Vorlaufzeiten minimiert werden. In diesem Abschnitt werden die Fehlerquellen diskutiert, die den größten Einfluss auf die flugzeuggetragene Messung von Wasserdampf haben. Gleichzeitig sind die hier diskutierten Themen vielversprechende Ansatzpunkte für die zukünftige Optimierung der Messgenauigkeit von AIMS-H₂O.

3.5.1 Langzeitstabilität der Kalibration

Eine der größten möglichen Fehlerquellen bei AIMS-H₂O ist die Instabilität der Kalibration über Zeiträume von mehreren Wochen. Im Idealfall sollten sich die Laborkalibrationen, die im Lauf einer Kampagne am Boden durchgeführt werden, bezüglich der Sensitivität und des dynamischen Bereichs kaum voneinander unterscheiden. Für den ersten Einsatz von AIMS-H₂O bei CONCERT 2011 war das allerdings nicht der Fall. Abbildung 3.32 zeigt die Zählrate von $H_3O^+(H_2O)_2$ für drei verschiedene Wasserdampfkonzentrationen in Abhängigkeit des Kalibrationsdatums. Darin ist zu sehen, dass die Zählraten und damit die Sensitivität des Instruments im Laufe der Kampagne nicht konstant sind, sondern deutlich zunehmen. Die Zählrate bei 80 ppmv Feuchte ist z. B. am 21.09.2011 fast dreimal so hoch wie während der Kampagnenvorbereitung am 25.08.2011. Die Messflüge mit AIMS-H₂O fanden alle zwischen dem 16.09. und dem 24.09.2011 statt, also in dem Zeitraum in dem die Sensitivität des Instruments vergleichsweise hoch und relativ stabil war. Dennoch schwankt die Sensitivität zwischen benachbarten Kalibrationen teilweise um bis zu 20%. Das macht deutlich, dass es während einer Kampagne notwendig ist, das Instrument möglichst oft und insbesondere an Flugtagen zu kalibrieren. Während der Kampagne gab es außerdem zwei Tage, an denen AIMS-H₂O zweimal kalibriert wurde (19.09. und 24.09.). Am 24.09.2011 wurde die Kalibration zudem einmal vor dem Messflug und einmal danach durchgeführt. In beiden Fällen weist die spätere Kalibration jeweils etwas niedrigere Zählraten auf.

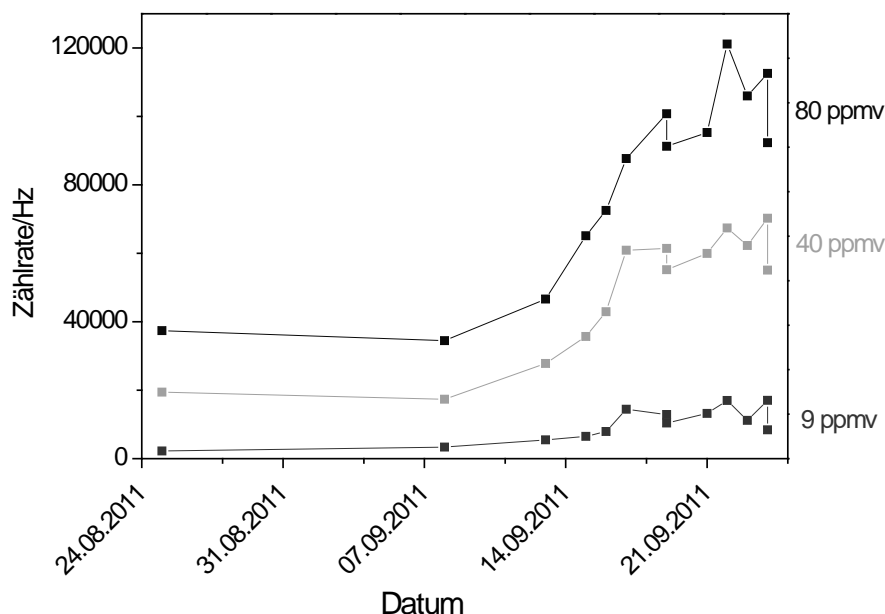


Abbildung 3.32: Langzeitentwicklung der Zählrate von $H_3O^+(H_2O)_2$ für drei verschiedene Feuchten. Die Kalibrationspunkte stammen aus den Laborkalibrationen, die während CONCERT 2011 durchgeführt wurden. Die Sensitivität des Instruments zeigt einen deutlichen Anstieg über den Zeitraum von etwa vier Wochen.

Der Grund dafür können z. B. Temperatureffekte sein, die durch thermische Ausdehnung der Vakuumkammer die Transmissionseigenschaften des Instruments verändern. Der eher kontinuierliche Anstieg der Effizienz über mehrere Tage vor der Kampagne lässt sich darüber allerdings nicht erklären. Hier ist eher anzunehmen, dass Effekte wie Abnutzungerscheinungen in der Ionenquelle die Gasentladung verändern. Durch den Einschlag von negativen Ionen auf der Goldnadel kann z. B. deren Oberflächenstruktur verändert werden was zu Änderungen der Feldlinien und damit zu Veränderungen im Ionisationsprozess führen kann. Im Rahmen der Vorbereitung auf zukünftige Kampagnen mit AIMS-H₂O ist es in jedem Fall sinnvoll, solche Effekte näher zu untersuchen. Idealerweise lässt sich eine verbesserte Stabilität des Instruments über einen längeren Zeitraum erreichen. Die beobachtete Instabilität der Kalibration macht eine regelmäßige Kalibration des Instruments im Kampagnenbetrieb erforderlich. Zusammen mit der inflight Kalibration wirkt sich die Langzeitstabilität bei regelmäßiger Kalibration im Labor allerdings kaum auf die Unsicherheit der Messung im Flug aus.

3.5.2 Übertragbarkeit von Laborkalibration auf die Messung im Flug

Neben der Stabilität und Zuverlässigkeit der Laborkalibrationen ist die für Flugzeugmessungen entscheidende Fragestellung die, inwieweit sich die Kalibrationen unter Laborbedingungen überhaupt auf die Messungen im Flug anwenden lassen. Aufgrund der deutlich verschiedenen Umgebungsbedingungen betrifft diese Thematik prinzipiell jedes flugzeuggetragene Messinstrument. Um die Unterschiede zwischen Labor und Flug für

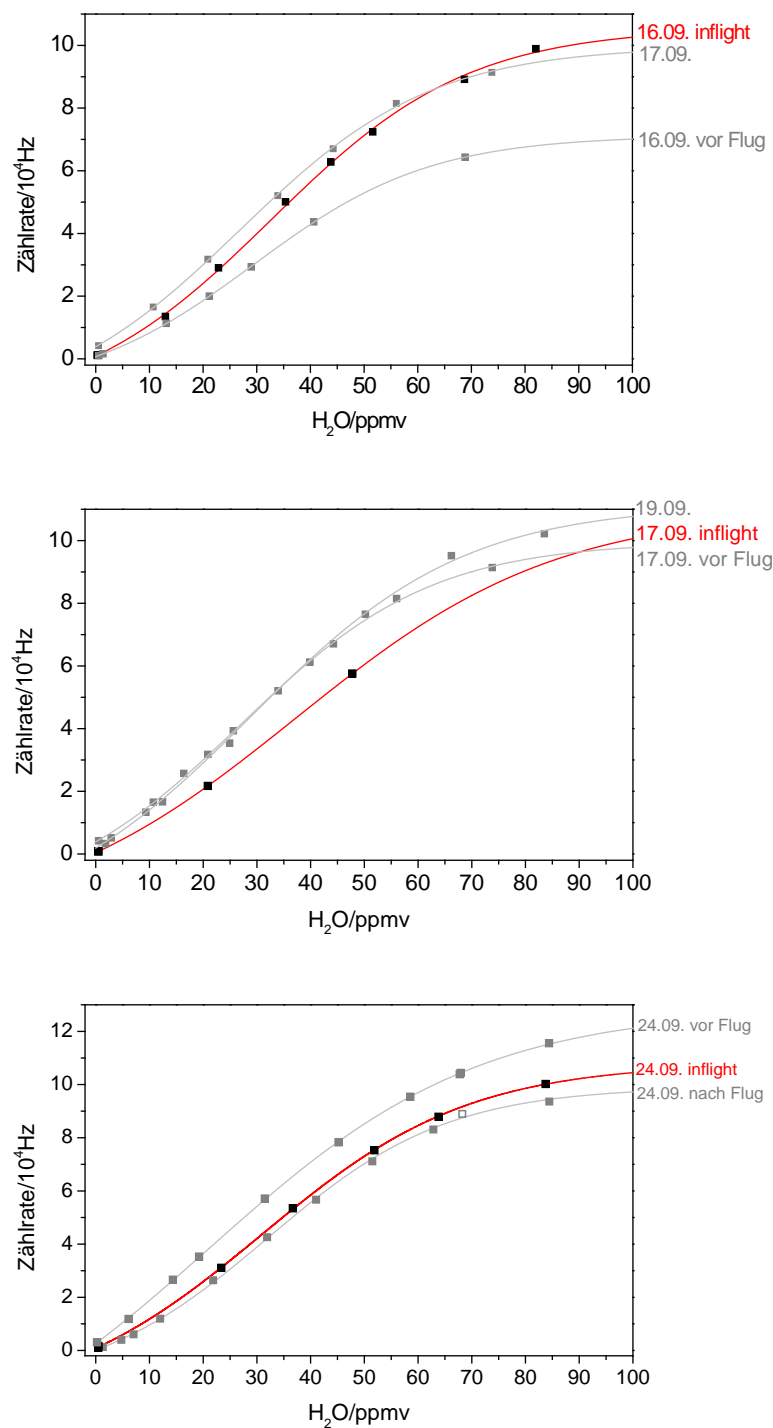


Abbildung 3.33: Vergleich zwischen inflight- und Laborkalibrationen für drei verschiedene Flugkalibrationen (rot) mit den jeweils zeitlich am nächsten gelegenen Kalibrationen am Boden (grau). Labor- und inflight-Kalibrationen unterschieden sich meist deutlich, eine Systematik ist nicht zu erkennen.

AIMS-H₂O abzuschätzen, wurde das Instrument mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Kalibrationsmodul im Flug kalibriert. Im Idealfall bestätigt die inflight Kalibration die Laborkalibration, die Kalibrationsfunktionen sollten also identisch sein. In so einem Fall würde die Kalibration im Flug als reine Kontrollmessung dienen. In der Realität ist ein solches Verhalten aber nicht unbedingt zu erwarten. Der Vergleich von drei inflight-Kalibrationen von Flügen am 16.09., 17.09. und 24.09. während CONCERT 2011 mit den

zeitlich nächstgelegenen Laborkalibrationen ist in Abbildung 3.33 dargestellt. Für die Flüge am 16.09. und 17.09. wurde das Instrument jeweils am Morgen vor dem Flug kalibriert. Direkt nach den Flügen gab es hier keine Kalibration, die nächste Laborkalibration wurde ein bzw. zwei Tage nach dem Flug durchgeführt. Für den Flug am 24.09. wurde das Instrument am gleichen Tag einmal vor dem Flug und einmal nach dem Flug kalibriert.

In allen drei Grafiken unterscheiden sich die einzelnen Kalibrationssequenzen bezüglich der Sensitivität des Instruments teilweise deutlich. Neben der schwankenden Sensitivität zwischen verschiedenen Labormessungen ist zu sehen, dass sich die Sensitivität von AIMS-H₂O bei den inflight Kalibrationen in allen drei Fällen um bis zu 15% von den Labormessungen unterscheidet. Ohne inflight Kalibration würde die Wasserdampfkonzentration in der Flugmessung systematisch um diesen Betrag falsch eingeschätzt. Die Bedingungen im Flug ändern also offenbar das Verhalten des Instruments, insbesondere dessen Sensitivität. Im Vergleich der Kalibration im Flug und im Labor beobachtet man dabei eine Überlagerung der in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Instabilität der Laborkalibrationen und dem Unterschied zwischen Labor- und Flugbedingungen. Das ist möglicherweise der Grund warum bei der Differenz zwischen beiden Kalibrationsarten kein systematisches Verhalten festzustellen ist. Im oberen Bild ist die Sensitivität der inflight Kalibration größer als die in der Labormessung vor dem Flug und eher ähnlich zu der Labormessung am Tag darauf. Am 17.09. (mittlere Grafik) ist die Sensitivität im Flug deutlich geringer als die beiden nächstgelegenen Labormessungen. Am 24.09. ist die Sensitivität schließlich im Flug geringer als vor dem Flug, aber höher als bei der Laborkalibration direkt nach dem Flug. Man beobachtet also für drei verschiedene Tage drei qualitativ sehr unterschiedliche Verhaltensweisen des Instruments beim Vergleich der Messungen am Boden mit denen im Flug. Aufgrund der geringen Anzahl an vorhandenen inflight Kalibrationen mit AIMS-H₂O lässt sich hier noch keine belastbare Aussage zu einer möglichen Systematik des Unterschieds zwischen Kalibrationen im Flug und im Labor machen. In Zukunft können weitere Vergleiche dieser Art helfen, mögliche systematische Unterschiede zwischen Flug und Labor zu identifizieren und minimieren, was die Verlässlichkeit des Instruments verbessern würde. Der aktuell vorhandene Unterschied zwischen den Kalibrationen im Labor und im Flug macht aber deutlich, dass eine ausführliche inflight Kalibration für die genaue Wasserdampfmessung mit AIMS-H₂O unerlässlich ist.

3.5.3 Qualität des Messsignals

Gerade im Hinblick auf die Messung von Feuchtevariabilitäten in der Atmosphäre ist es besonders wichtig, das Rauschverhalten des Messsignals von AIMS-H₂O möglichst gut zu charakterisieren. Das gerätebedingte Rauschen soll also minimiert werden, um möglichst gut zwischen natürlicher Variabilität der Feuchte in der Atmosphäre und dem Instrumentenrauschen unterscheiden zu können. Eine wirklich belastbare Unterscheidbarkeit ist erst gegeben, wenn das Rauschen deutlich kleiner ist als die erwarteten natürlichen Schwankungen. Das Rauschen des Signals setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, nämlich dem natürlichen Rauschen der Zählstatistik und einem gerätebedingten Rauschen. Letzteres entsteht z. B. durch Schwankungen der Gasentladung oder Vibration des Instruments. Um das rein statistische Rauschen der Ionenzählrate Z abzuschätzen, kann man davon ausgehen, dass

sie als diskrete Zufallsgröße einer Poissonverteilung gehorcht (Demtröder 2004). Die Schwankung σ skaliert dabei mit der Wurzel des Erwartungswerts der Zählrate \bar{Z} .

$$\sigma = \sqrt{\bar{Z}} \quad (3.33)$$

Das statistische Rauschen steigt also mit der Zählrate an. Für die Messung mit dem Massenspektrometer muss man dabei noch einen weiteren Faktor berücksichtigen. Nach der internen Prozessierung des Messsignals werden die Ionenzählraten in Hz, also in Ereignissen pro Sekunde angegeben. Der Zeitraum, in dem der Detektor im *hop*-Modus (*dwelt-time*, siehe Abschnitt 3.1.4) Ionen zählt, ist bei dem Instrument variabel und ist für die wasserdampfabhängigen Ionen auf 100 ms festgelegt. Die Messzeit beträgt also nur 100 ms und die tatsächlich gemessenen Zählereignisse (Z_{100ms}) werden später im Programm zur Datenerfassung mit dem Faktor ($1s/100ms$) multipliziert (Z_{1s}). Vom Massenspektrometer wird nur Z_{1s} angezeigt und aufgezeichnet. Um also das beobachtete Instrumentenrauschen bewerten zu können, muss man für diesen Fall das aufgezeichnete Rauschen σ_{1s} in Abhängigkeit der aufgezeichneten Zählrate Z_{1s} betrachten. Mit $Z_{1s} = 10 \cdot Z_{100ms}$, $\sigma_{1s} = 10 \cdot \sigma_{100ms}$ und $\sigma_{100ms} = \sqrt{\bar{Z}_{100ms}}$ erhält man:

$$\sigma_{1s} = 10 \cdot \sigma_{100ms} = 10 \cdot \sqrt{\bar{Z}_{100ms}} = 10 \cdot \sqrt{\frac{\bar{Z}_{1s}}{10}} = \sqrt{10} \cdot \sqrt{\bar{Z}_{1s}}. \quad (3.34)$$

Das zu erwartende Rauschen ist hier also um den Faktor $\sqrt{10}$ größer als das, was man aus der reinen Zählstatistik bestimmt. Die gleiche Überlegung gilt auch für andere Einstellungen der *dwelt-time*, wobei sich der Faktor vor der Wurzel aus $\sqrt{1s/(dwelt-time)}$ ergibt. Das tatsächliche Rauschen des Zählratensignals von AIMS-H₂O ist in Abbildung 3.34 gezeigt. Die Daten stammen aus der gleichen Laborkalibration die in Abschnitt 3.4.4 diskutiert wurde (vgl. Abbildung 3.25).

In der linken Abbildung ist die Standardabweichung des Zählratensignals von $H_3O^+(H_2O)_2$ auf den einzelnen Kalibrationsniveaus gegen den Mittelwert der Zählrate auf dem jeweiligen Niveau aufgetragen. Für die Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung wurden

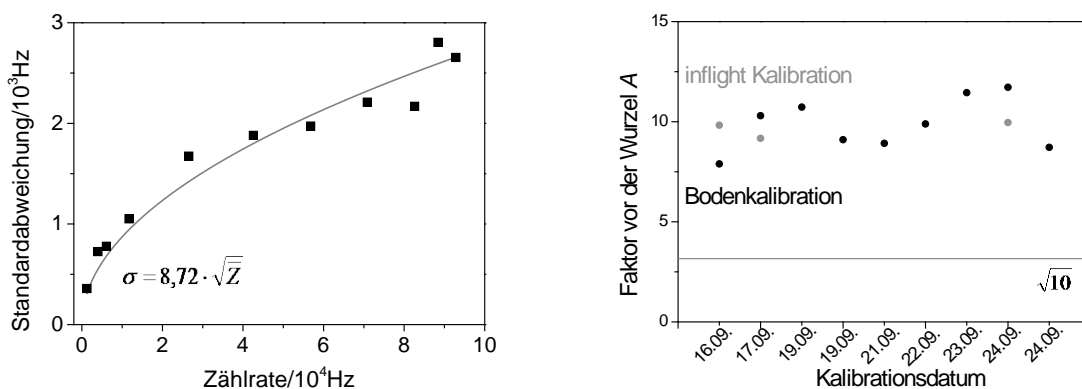


Abbildung 3.34: Links: Standardabweichung der Zählrate von $H_3O^+(H_2O)_2$ während der Laborkalibration am 24.09.2011 (Zeitreihe der Kalibration in Abbildung 3.24). Der Fit mit $\sigma = A \cdot \sqrt{Z}$ liefert für A einen Wert von 8,72. Rechts: Vorfaktor für verschiedene Laborkalibrationen während CONCERT 2011 (schwarz) und für drei Kalibrationen im Flug (orange). Die horizontale Linie ist der rein aus der Zählstatistik erwartete Wert für das Rauschen bei $A = \sqrt{10}$.

jeweils die letzten 100 Messpunkte jedes Kalibrationsniveaus verwendet. Passt man die gemessenen Standardabweichungen mit der aus der Zählstatistik erwarteten Wurzelfunktion $\sigma = A \cdot \sqrt{Z}$ an, erhält man für den Faktor A einen Wert von 8,72. Dieser Wert ist fast dreimal so hoch wie der erwartete Wert von $\sqrt{10} \approx 3,2$. Das bedeutet, dass der Großteil des Signalrauschens nicht durch die Zählstatistik am Detektor, sondern durch andere gerätebedingte Effekte verursacht wird.

Das erhöhte Rauschen kann an einer ganzen Reihe verschiedener Faktoren liegen, wobei es sehr schwierig ist, einzelne Anteile genau zu quantifizieren. Ein möglicher Grund können Schwankungen in der Spannungsversorgung des Massenspektrometers sein. Durch solche externen (oder auch intern erzeugten) Schwankungen können z. B. die Gleichspannungspotentiale an den Oktopolen und dem Quadrupol gestört werden, was zu Schwankungen in der Transmissionseffizienz der Ionen führen kann. Um den Einfluss dieses Effekts zu minimieren wurden im Rahmen dieser Arbeit Entstörfilter in die Spannungsversorgung eingebaut und alle Zuleitungskabel sorgfältig abgeschirmt (siehe auch Abschnitt 3.7.1). Das Rauschen wird aber nicht nur von Störungen in der elektrischen Versorgung beeinflusst, auch die Absolutwerte der eingestellten Spannungen ändern das Rauschverhalten. So steigt das Rauschen z. B. deutlich an, wenn die Gleichspannung an der hinteren Detektorplatte U_{D1} sehr klein wird. Aus diesem Grund wurde U_{D1} trotz höherer Sensitivität des Instruments bei kleineren Werten auf +50 V eingestellt, da für $U_{D1} < 50$ V das Rauschen überproportional zum Gewinn an Sensitivität steigt. Außerdem können auch mechanische Effekte wie Vibrationen des Instruments das Rauschen des Messsignals erhöhen. Solche Vibrationen können z. B. durch Schwingungsübertragung der Vakuumpumpen auf das Massenspektrometer und insbesondere durch Vibration des gesamten Flugzeugs im Flug entstehen. Diese Vibrationen können die Stabgeometrie im Massenspektrometer leicht verändern und damit die Transmission der Ionen beeinflussen. Ein Faktor, der das Rauschen des Signals mit am stärksten beeinflusst sind Instabilitäten in der Gasentladung in der Ionenquelle. Wie schon am Ende von Abschnitt 3.4.5 angedeutet, steigen sowohl Sensitivität als auch Rauschen bei höherem Druck in der Ionenquelle an. Der Faktor A ist bei 11,7 hPa in der Ionenquelle fast doppelt so hoch wie bei einem Druck von 5,3 hPa. Auch hier bringt die Erhöhung der Sensitivität bei höherem Druck also keine Verbesserung der Signalqualität.

Auf der rechten Seite in Abbildung 3.34 ist das Rauschverhalten, ausgedrückt über den Faktor A vor der Wurzel, für alle Kalibration im Rahmen der CONCERT 2011 Kampagne zusammengefasst. A wurde für jede Kalibration durch Anpassung einer Wurzelfunktion wie in Abbildung 3.34 links bestimmt. Für die Bodenkalkibrationen schwankt der Wert von A zwischen 8 und 12 mit einem Mittelwert von 9,9. Obwohl man erwarten könnte, dass das Rauschen bei Messungen im Flug größer ist als unter vermeintlich stabilen Laborbedingungen, liegen die Werte von A bei den drei inflight Kalibrationen in der gleichen Größenordnung wie im Labor. Die Untersuchungen zur Qualität des Messsignals sind also vom Labor auf den Flug übertragbar.

Um die tatsächliche Signalqualität bewerten zu können, muss neben dem Rauschen gleichermaßen auch die Sensitivität des Instruments auf die zu messende Größe betrachtet werden. Bei der Messung von Spurengasen wie z. B. HNO₃ mit dem Massenspektrometer

werden die beiden Parameter Rauschen und Sensitivität üblicherweise in der sogenannten Nachweisgrenze kombiniert. Diese Größe gibt an, um wie viel die Konzentration des zu messenden Gases über dem Hintergrund erhöht sein muss, so dass sich das Messsignal signifikant vom Untergrund unterscheidet. Für die Messung von Wasserdampf mit AIMS-H₂O ist dieses Konzept allerdings nicht direkt anwendbar. Zum einen gibt es hier keine klassische Nullmessung, die Zählraten auf den wasserdampfsensitiven Ionen repräsentieren immer eine Restfeuchte im Gas. Zum anderen ist die Kalibrationsfunktion nicht linear, d.h. die Sensitivität ist keine konstante Größe sondern ändert sich mit der Wasserdampfkonzentration. Hier muss also feuchteabhängig analysiert werden, um wie viel sich die Wasserdampfkonzentration ändern muss, damit die Signaländerung größer als das Instrumentenrauschen wird. Das Ergebnis dieser Überlegung ist in Abbildung 3.35 dargestellt. Darin ist das Rauschen, hier definiert über die einfache Standardabweichung, durch den Anstieg der Kalibrationsfunktion (=Sensitivität) geteilt und gegen die Wasserdampfkonzentration aufgetragen. Anschaulich ist auf der y-Achse also das Rauschen des Messsignals in ppmv aufgetragen, das im Folgenden als spezifisches Rauschen bezeichnet werden soll:

$$\text{spezifisches Rauschen} = \frac{\sigma}{\left(\frac{\partial Z}{\partial H_2O}\right)} \quad (3.35)$$

Im Verlauf der Messpunkte sieht man dabei die Überlagerung der Wasserdampfabhängigkeit von σ und der Sensitivität. Das Rauschen steigt mit der Zählrate und damit auch mit der Wasserdampfkonzentration an. Die Steigung der Kalibrationsfunktion von $H_3O^+(H_2O)_2$ hat ihr Maximum bei 32 ppmv und nimmt von dort aus in beide Richtungen ab (vgl. Abbildung 3.28). Für Feuchten <32 ppmv steigen also sowohl Rauschen als auch Sensitivität mit der Wasserdampfkonzentration an. Unterhalb von 10 ppmv steigt σ deutlich schneller als die Sensitivität, das spezifische Rauschen nimmt also mit der Feuchte zu. Für sehr niedrige Feuchten in Abbildung 3.35 geht das spezifische Rauschen in die klassische Nachweisgrenze

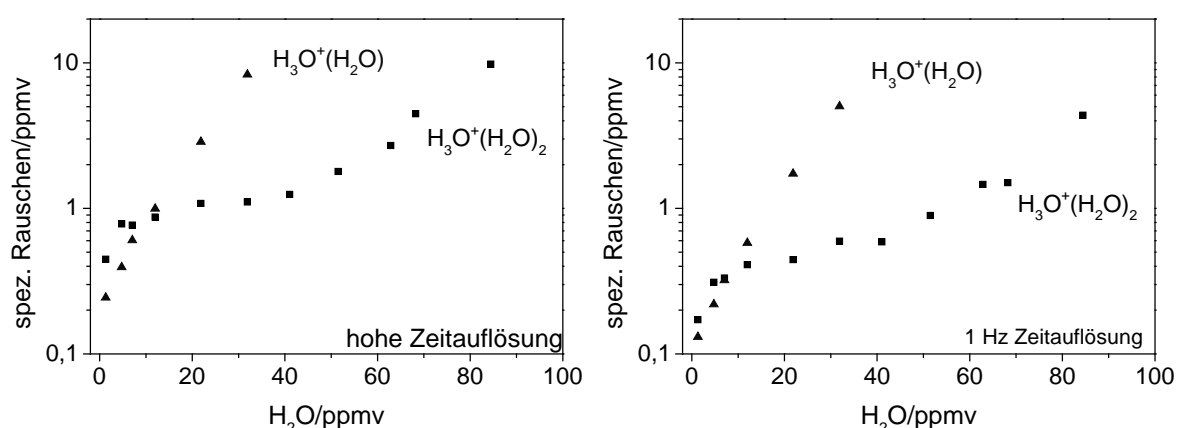


Abbildung 3.35: Rauschverhalten des Messsignals von $H_3O^+(H_2O)$ (blau) und $H_3O^+(H_2O)_2$ (schwarz) für die Bodenkalkulation aus Abbildung 3.24. Auf der linken Seite sind Daten mit voller Zeitauflösung zugrunde gelegt (2,5 Hz für $H_3O^+(H_2O)$ und 4,2 Hz für $H_3O^+(H_2O)_2$), auf der rechten Seite sind 1 Hz Daten für beide Ionen verwendet. Auf der y-Achse ist das spezifische Rauschen, also das Verhältnis von σ zur Sensitivität, aufgetragen. Diese Größe ist ein Maß für das Rauschen des Signals in ppmv. Das spezifische Rauschen steigt stark an, wenn die Kalibrationsfunktion bei hohen Feuchten flacher wird.

über. Für die hohe Zeitauflösung liegt der Wert des spezifischen Rauschen bei etwa 0,25 ppmv für $H_3O^+(H_2O)$ und 0,45 ppmv für $H_3O^+(H_2O)_2$. Bei einer Zeitauflösung von 1 Hz reduzieren sich diese Werte auf 0,13 ppmv bzw. 0,17 ppmv. Im Bereich zwischen 10 und 40 ppmv kompensieren sich beide Effekte, so dass das spezifische Rauschen in etwa konstant bleibt. Bei Feuchten oberhalb von 40 ppmv steigt σ weiter an. Zusätzlich nimmt die Sensitivität jetzt aber so stark ab, dass das spezifische Rauschen deutlich zunimmt.

Für die Qualität der Messung ist es wichtig, dass das spezifische Rauschen des Signals so klein wie möglich ist um kleine natürliche Feuchteänderungen auflösen zu können. Um das zu gewährleisten, sollte die gemessene Feuchte in einem Bereich liegen, in dem das spezifische Rauschen relativ zur gemessenen Feuchte möglichst klein wird. Im Flug wird das durch einen passenden Verdünnungsfluss mit trockener synthetischer Luft realisiert. Für die in Abbildung 3.35 gezeigte Kalibration liegt das relative spezifische Rauschen für $H_3O^+(H_2O)_2$ in einem Feuchtebereich zwischen 20 und 65 ppmv bei unter 5%, zwischen 10 und 80 ppmv immer noch bei unter 10%. Betrachtet man zusätzlich das spezifische Rauschen des Messsignals von $H_3O^+(H_2O)$ kann man anhand dieser Größe unterscheiden, für welche Feuchten es sinnvoll ist, das $H_3O^+(H_2O)$ -Ion für die Bestimmung der Wasserdampfkonzentration zu verwenden. In diesem Fall ist das spezifische Rauschen von $H_3O^+(H_2O)$ nur für Wasserdampfkonzentrationen < 10 ppmv kleiner als das von $H_3O^+(H_2O)_2$. Für diese niedrigen Feuchten wie man sie typischerweise in der unteren Stratosphäre erwartet, liefert eine Auswertung mit dem $H_3O^+(H_2O)$ -Ion also eine Verbesserung der Signalqualität. Für den Fall, dass die Zeitauflösung der Messung nur eine untergeordnete Rolle spielt, lässt sich das spezifische Rauschen außerdem durch Mittelung des Messsignals verringern. In Abbildung 3.35 rechts ist das spezifische Rauschen dargestellt, das man erhält, wenn man das ursprüngliche Signal auf 1 Hz Zeitauflösung mittelt. Dadurch lässt sich das spezifische Rauschen im Vergleich zur Messung mit der vollen Zeitauflösung etwa halbieren. Für die Messung von kurzskaligen Feuchtevariationen in der oberen Troposphäre ist das spezifische Rauschen des Instruments noch relativ groß. Die Minimierung dieser Größe ist also ein wichtiges Ziel bei einer zukünftigen Optimierung der Parameter von AIMS-H₂O.

3.5.4 Wasserdampfkontamination in der Ionenquelle und der Vakuumkammer

Eine weitere einflussreiche Fehlerquelle bei der Messung von Wasserdampf, insbesondere in der Kombination mit einer Hochvakuumkammer, ist die Kontamination des Systems mit Wasser. Abhängig von Temperatur, Druck und Material lagert sich Wasser sowohl in der Einlassleitung als auch an den Wänden der Ionenquelle und der Vakuumkammer ab. Wenn dann das Instrument angeschaltet und mit trockener synthetischer Luft durchspült wird, löst sich das Wasser von den Wänden und erhöht damit die Wasserdampfkonzentration im Gasstrom. Das führt dazu, dass die Zählraten der wasserdampfabhängigen Ionen nach dem Anschalten zuerst deutlich erhöht sind und langsam mit der Zeit abklingen (Li und Dylla 1994). Zu Beginn der Messung wird die atmosphärische Wasserdampfkonzentration aufgrund der Kontamination also überschätzt. Dieses Verhalten ist insbesondere während des Kampagnenbetriebs von AIMS-H₂O im Flugzeug kritisch, da die Instrumente über Nacht komplett abgeschaltet werden müssen wenn sie im Flugzeug eingebaut sind. Die Fragestellung ist also, um wie viel die gemessene Wasserdampfkonzentration aufgrund von Kontamination von Leitung und Vakuumkammer mit Wasser überschätzt wird und wie diese

Überschätzung von der Betriebszeit des Massenspektrometers abhängt. Anhand der Untersuchung des Abklingverhaltens der Nullmessung im Labor wird dann eine Mindestvorlaufzeit von AIMS-H₂O vor Messflügen abgeschätzt.

In Abbildung 3.36 sind dazu die Zählraten der beiden wasserdampfabhängigen Ionen $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ sowie die des Edukt-Ions O_2^+ in Abhängigkeit der Betriebszeit des Geräts dargestellt. Die Datenaufzeichnung wurde etwa eine halbe Stunde nach Einschalten der Vakuumpumpen und des Kalibrationsstroms aus synthetischer Luft gestartet. In der Grafik sind nur Messdaten eingetragen, die aufgenommen wurden während das Gerät mit synthetischer Luft durchströmt wurde. Es ist deutlich zu sehen, dass die Zählraten der beiden wasserdampfsensitiven Ionen über den gesamten Zeitraum von 5 Stunden langsam abnehmen, während die Zählrate des Edukt-Ions zunimmt. Als sinnvolle Fitfunktion für das Abklingverhalten von $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ eignet sich eine exponentielle Abklingfunktion mit zwei verschiedenen Zeitkonstanten t_1 und t_2 . Die Zeitkonstanten liegen für beide Ionen etwa in der gleichen Größenordnung und zwar für t_1 im Bereich von etwa 2-3 min, für t_2 bei etwa einer Stunde. Das langsame Lösen von Wasser von den Wänden (t_2) findet wahrscheinlich hauptsächlich in den Bereichen mit niedrigem Druck und kleinen Flüssen, also in der Vakuumkammer und möglicherweise in der Ionenquelle statt. Das schnelle Abklingen ist wahrscheinlich eher ein Effekt aus der Zuleitung des Kalibrationsgases.

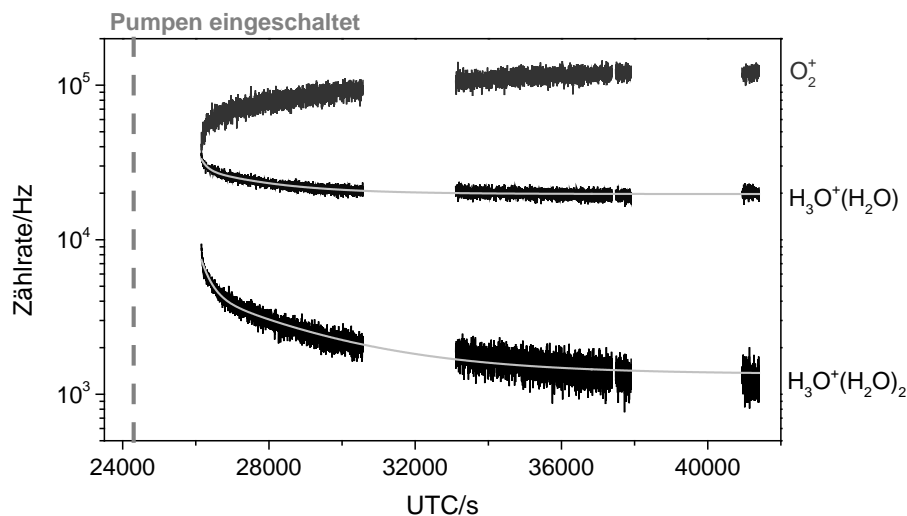


Abbildung 3.36: Zeitentwicklung der Zählraten von O_2^+ , $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ bei einer Nullmessung mit synthetischer Luft im Labor. Die Vakuumpumpen wurden bei etwa 24300 s eingeschaltet. In den Zeiträumen mit Datenlücken wurde das Instrument kalibriert. Die beiden exponentiellen Fitfunktionen für den Abfall der Wasserdampflinien sind in hellgrau eingezeichnet.

Die beiden Fitfunktionen in Abbildung 3.36 basieren hier auf einer Zeitreihe mit einer Länge von etwa 5 Stunden. Erfahrungsgemäß sinken die Zählraten bei der Nullmessung mit synthetischer Luft noch über einen längeren Zeitraum deutlich ab. Wird das Gerät wie z. B. während der Kampagnenvorbereitung von CONCERT 2011 über mehrere Tage ununterbrochen im Labor betrieben, können die Zählraten von $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ durchaus Werte erreichen, die nochmal eine Größenordnung niedriger sind als die Asymptote der hier bestimmten Fitfunktion. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass es noch eine dritte Zeitkonstante gibt, die größer als die typische gesamte kontinuierliche Betriebsdauer des Instruments im Kampagnenbetrieb ist und eher in der Größenordnung von Tagen liegt. Für

den Betrieb über wenige Stunden, wie er für eine Flugzeugkampagne typisch ist, ist der Abklingeffekt mit dieser großen Zeitkonstante aber nicht relevant.

Um zu bestimmen, in wie weit dieses Abklingverhalten zu einer Überschätzung der Wasserdampfkonzentration führt, kann man die Abklingfunktionen mit der invertierten Kalibrationsfunktion (3.32) multiplizieren. Damit erhält man ein Maß dafür, was die erhöhte Zählrate übersetzt in Wasserdampfkonzentrationen bedeutet. Um schließlich die Überschätzung der Feuchte in der Messung zu quantifizieren, muss noch die Restfeuchte der synthetischen Luft abgezogen werden. Das Ergebnis für die beiden Ionen $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ ist in Abbildung 3.37 dargestellt. Die Grafik zeigt, um wie viel ppmv die atmosphärische Wasserdampfkonzentration aufgrund der Wasserkontamination abhängig von der Betriebszeit überschätzt wird. Der Nullpunkt der Betriebszeitauf der x-Achse entspricht dabei dem Anschaltzeitpunkt der Vakuumpumpen des Massenspektrometers.

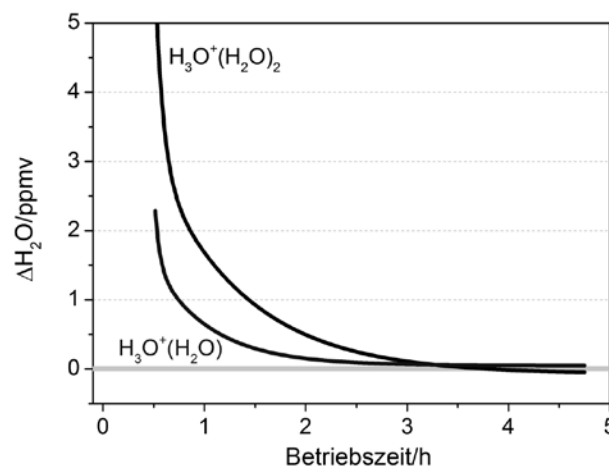


Abbildung 3.37: Überschätzung der gemessenen Wasserdampfkonzentration aufgrund von Kontamination der Leitung und des Massenspektrometers mit Wasser. Nach einer Laufzeit von 3 h unter trockenen Bedingungen verfälscht die Wasserkontamination die Messung mit für beide Ionen um weniger als 0,1 ppmv.

Für beide Ionen ist die Überschätzung der Konzentration in der ersten Betriebsstunde des Massenspektrometers sehr hoch, insbesondere bei dem $H_3O^+(H_2O)_2$ -Ion. Nach zwei Stunden ist der Wert von ΔH_2O bereits auf unter 0,5 ppmv gefallen, nach drei Stunden ist die Überschätzung für beide Ionen kleiner als 0,1 ppmv. Ab einer Betriebszeit von drei Stunden spielt die Wasserkontamination also keine bedeutende Rolle mehr für die Unsicherheit der Messung. Für die praktische Arbeit während einer Flugzeugmesskampagne bedeutet das, dass AIMS-H₂O mindestens drei Stunden vor dem Abflug eingeschaltet werden muss. Dabei ist allerdings zusätzlich darauf zu achten, die Unterbrechung der Versorgung beim Umschalten von bodenbasierter Stromversorgung auf die Stromversorgung durch die Flugzeugtriebwerke möglichst kurz zu halten. Eine Unterbrechung der Stromversorgung von 1 bis 2 Minuten führt z. B. dazu, dass das Instrument wieder etwa eine halbe Stunde betrieben werden muss, um bezüglich der Ionenzählraten in den Ausgangszustand zu gelangen. Das Abklingverhalten kann außerdem durch beschleunigtes Abdampfen von Wasser von den Wänden durch eine gezielte Heizung kritischer Bauteile erreicht werden. Deshalb ist es sinnvoll, die Heizung der Einlassleitung und der Ionenquelle bereits während der Flugvorbereitung im Hangar einzuschalten. Ein zusätzliches Ausheizen der Vakuumkammer bringt dagegen keine

sichtbare Beschleunigung des Abklingverhaltens auf der relevanten Zeitskala von wenigen Stunden.

Die Überschätzung der Wasserdampfkonzentration durch die Kontamination gilt nur für den Fall, wenn die atmosphärische Messung bereits innerhalb von drei Stunden nach Einschalten des Instruments gestartet wird. Umgekehrt würde eine Kalibration am Boden zu einer Unterschätzung der atmosphärischen Wasserdampfkonzentrationen führen, wenn Zählraten noch nicht auf ein halbwegs stabiles Niveau abgeklungen sind. In diesem Fall wäre die Kalibrationsfunktion fälschlicherweise nach oben verschoben, allerdings nicht um einen konstanten Wert, da sich die Hintergrundzählraten noch ändern. Wendet man diese Kalibration dann auf spätere atmosphärische Messungen an führt dieser Effekt zu einer Unterschätzung der atmosphärischen Wasserdampfkonzentration. Innerhalb der ersten zwei bis drei Betriebsstunden ist es also nicht sinnvoll das Instrument zu kalibrieren. Wenn das Instrument also vor dem Flug am Boden kalibriert werden soll, wird eine verlängerte Vorlaufzeit von etwa 3,5 h benötigt.

3.5.5 Querempfindlichkeiten

Im Gegensatz zu den meisten anderen Spurengasen in der Atmosphäre liegt Wasserdampf typischerweise in Konzentrationen vor, die ein oder mehrere Größenordnungen über denen der anderen Gase liegen. Dieser Überschuss und die von Ferguson (1974) beschriebenen Reaktionen in der Ionenquelle lassen erwarten, dass die Wasserdampfmessung nicht signifikant durch Querempfindlichkeiten beeinflusst wird. Dennoch lassen sich die dort beschriebenen Ionosphärenreaktionen aufgrund der sehr unterschiedlichen Bedingungen nicht eins zu eins auf die Reaktionen in der Ionenquelle übertragen. Um sicherzugehen, dass die Wasserdampfmessung mit AIMS-H₂O aber tatsächlich unbeeinflusst von den Konzentrationen anderer Spurengase ist, sollten mögliche Querempfindlichkeiten also explizit im Labor untersucht werden.

Abgesehen von den natürlich in der Luft vorkommenden Edelgasen, von denen keine Querempfindlichkeiten zu erwarten sind, sind die Gase CO₂ (~380 ppmv), CH₄ (~1,8 ppmv) und Ozon (bis 1 ppmv in der Stratosphäre) die wahrscheinlichsten Kandidaten für Querempfindlichkeiten. Für CO₂, das nach Wasserdampf die höchsten Konzentrationen für ein Spurengas aufweist, haben Thornberry et al. (2013) eine signifikante Querempfindlichkeit der Wasserdampfmessung beobachtet. Es wird berichtet, dass typische atmosphärische CO₂-Konzentrationen von etwa 380 ppmv die Sensitivität des Instruments auf H₂O um etwa 10% reduzieren. Eine ähnlich große Veränderung der Sensitivität kann für AIMS-H₂O nicht ausgeschlossen werden. Deshalb wurden in einem Laborversuch zwei Kalibrationssequenzen verglichen, bei denen einmal synthetische Luft als Trägergas für die Spurenfeuchte verwendet wurde und einmal synthetische Luft, die mit 389 ppmv CO₂ angereichert war (Airliquide). Die Kalibrationspunkte des in der Reaktion mit Wasserdampf entstehenden Primärprodukts H₃O⁺(H₂O) für beide Sequenzen sind in Abbildung 3.38 dargestellt. Darin ist zu sehen, dass die Sensitivität von AIMS-H₂O auf Wasserdampf von der Anwesenheit von CO₂ offenbar nicht signifikant beeinflusst wird. Die Abweichungen der Kalibrationspunkte, die mit CO₂ aufgenommen wurden (rot) unterscheiden sich um maximal 2% von denen ohne CO₂. Sie sind

im Bereich der Unsicherheit der Kalibrationspunkte nicht unterscheidbar, man beobachtet also keine sichtbare Querempfindlichkeit der Wasserdampfmessung auf CO_2 .

Der Einfluss von CH_4 und O_3 auf die Messung wurde in dieser Arbeit nicht explizit untersucht. Für die Querempfindlichkeit der Messung auf O_3 haben Thornberry et al. (2013) allerdings keinen sichtbaren Einfluss auf die Feuchtemessung feststellen können. In deren Massenspektrometer finden sehr ähnlich Reaktionen statt wie in der Ionenquelle von AIMS-H₂O. Daher wird davon ausgegangen, dass die hier gezeigten Messungen ebenfalls keine bedeutende Querempfindlichkeit aufweisen. Dennoch ist es ratsam einen möglichen Einfluss von Ozon im Rahmen zukünftiger Labormessungen zu untersuchen. Gleiches gilt auch für die Querempfindlichkeit der Wasserdampfmessung auf Methan. Für dieses Spurengas wird von Thornberry et al. (2013) berichtet, dass es ein H_3O^+ -Signal erzeugt, bei dem die Sensitivität der H_3O^+ -Zählrate auf CH_4 bei etwa 1% der Sensitivität des Ions auf H_2O liegt. Bei einer typischen Konzentration von 1,8 ppmv CH_4 würde die Wasserdampfkonzentration also um etwa 18 ppbv überschätzt. Im Vergleich zu den anderen Unsicherheiten der Wasserdampfmessung von AIMS-H₂O ist dieser Fehler selbst für Messungen in der trockenen Stratosphäre vernachlässigbar klein. Dazu kommt, dass im Gegensatz zum Massenspektrometer von Thornberry et al. (2013) hier nur die höheren Hydrate von H_3O^+ betrachtet werden und nicht das H_3O^+ -Ion selbst. Die möglichen Reaktionen mit CH_4 liefern aber ausschließlich H_3O^+ als primäres Produkt (Cunningham et al. 1972). Die weiteren Hydrate entstehen erst durch spätere Anlagerungsreaktionen. Es ist deshalb zu erwarten, dass die Sensitivität von $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ auf CH_4 nochmal deutlich geringer ist als die von H_3O^+ . Die Untersuchung dieser Querempfindlichkeit hatte deswegen in dieser Arbeit keine Priorität und ist Thema zukünftiger Laboruntersuchungen.

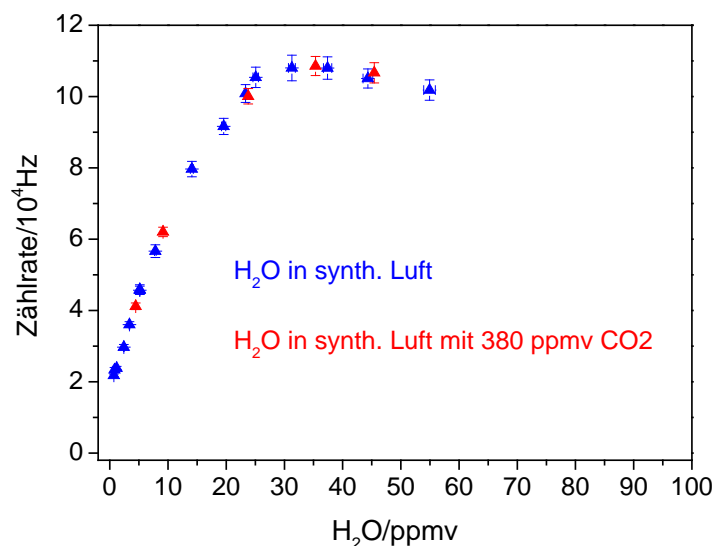


Abbildung 3.38: Kalibrationspunkte von $H_3O^+(H_2O)$ mit zwei verschiedenen Kalibrationsgasen. Zur Untersuchung einer möglichen Querempfindlichkeit der Wasserdampfmessung auf CO_2 wurde das Kalibrationsgas aus Wasserdampf in synthetischer Luft einmal zusätzlich mit 380 ppmv CO_2 versetzt. Man beobachtet keine signifikante Änderung der Zählraten.

3.5.6 Stabilität der Flussbedingungen

Einer der wichtigsten Parameter für die Gasentladung und die Reaktionen in der Ionenquelle ist der Volumenfluss durch die Quelle, da dieser linear mit der mittleren Teilchengeschwindigkeit zusammenhängt. Schwankt der Volumenfluss, führt die damit verbundene Geschwindigkeitsänderung der Gasmoleküle zu einer veränderten Aufenthaltszeit der Ionen in der Ionenquelle. Damit kann sich die Effizienz der einzelnen Reaktionen ändern und man würde Schwankungen in den Zählraten beobachten. Die wesentliche Ursache für solche Flussschwankungen werden durch Druckschwankungen in der Ionenquelle verursacht, die durch die Druckregelung bedingt sind (Abschnitt 3.7.3). Hier soll also untersucht werden, inwiefern solche Druckschwankungen die Aufenthaltszeit der Moleküle und Ionen in der Ionenquelle beeinflussen.

Über die Charakteristik der Pumpe kann dann abgeschätzt werden, wie stark die Änderung der Flussbedingungen durch Druckschwankungen in der Ionenquelle ausfällt. Die vom Hersteller angegebene Pumpencharakteristik lässt erwarten, dass die SC15 Scrollpumpe oberhalb eines Einlassdrucks von 4 hPa ein vom Druck unabhängiges Saugvermögen von etwa 210 l/min hat. Bei einem Einlassdruck zwischen 4 und 1 hPa sinkt das Saugvermögen der Pumpe auf etwa 180 l/min (Oerlikon 2013). Im Idealfall wird die Pumpe also in dem Bereich betrieben, in dem das Saugvermögen unabhängig vom Einlassdruck ist. In diesem Bereich wären der Volumenfluss und damit die mittlere Aufenthaltszeit bei kleinen Schwankungen des Drucks in der Ionenquelle konstant.

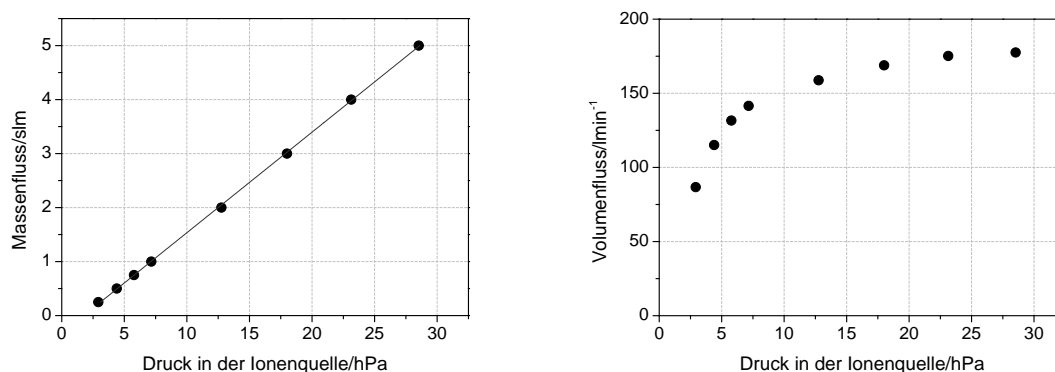


Abbildung 3.39: Links: Massenfluss durch die Ionenquelle in Standardlitern pro Minute in Abhängigkeit des Drucks in der Ionenquelle. Rechts: Druckabhängiger Volumenfluss durch die Ionenquelle. Unter 10 hPa ist der Volumenfluss nicht mehr stabil.

Für den Aufbau von Ionenquelle des Massenspektrometers und der Scrollpumpe lassen sich die vom Hersteller angegebenen Werte allerdings nicht direkt übernehmen. Das liegt in erster Linie daran, dass zwischen der Ionenquelle, in der der Druck gemessen wird, und dem Einlass der Scrollpumpe im Flugzeug lange Rohrleitungen liegen. Der Druckabfall in der Leitung bewirkt, dass der Einlassdruck an der Pumpe geringer ist als der gemessene Druck in der Ionenquelle, was wiederum zu einer niedrigeren Saugleistung führen kann. Deshalb ist es notwendig das Saugvermögen der Pumpe für jede Leitungskonfiguration einzeln zu charakterisieren. Abbildung 3.39 zeigt auf der linken Seite den Massenfluss (in Standardlitern pro Minute, slm) und auf der rechten Seite den Volumenfluss durch die Ionenquelle in Abhängigkeit des dort eingestellten Drucks. Der Massenfluss steigt wie erwartet linear mit dem Druck in der Ionenquelle. Für die Reaktionen in der Ionenquelle und die Aufenthaltszeit

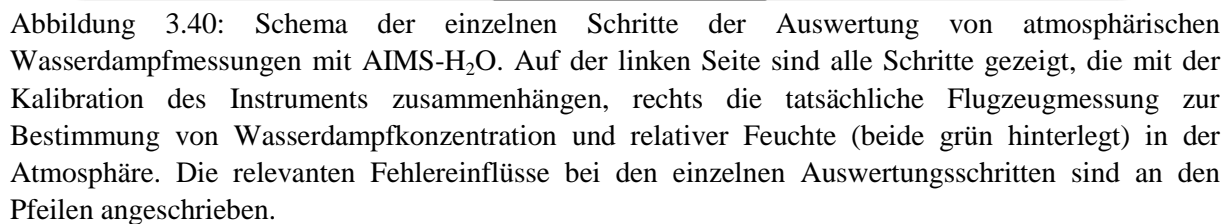
der Moleküle im Einlass ist allerdings der Volumenfluss die entscheidende Größe, da er über den Leitungsquerschnitt direkt mit der Teilchengeschwindigkeit zusammenhängt. Für die Leitungskonfiguration, wie sie während CONCERT 2011 verwendet wurde, liegt der gemessene Volumenfluss bei $p_{IQ} = 30$ hPa bei etwa 180 l/min, also etwas niedriger als der nominelle Fluss der vom Hersteller angegeben wird. Außerdem ist zu beobachten, dass der Fluss hin zu kleineren Drücken bei $p_{IQ} < 10$ hPa deutlich abnimmt. In diesem Druckbereich befindet man sich also noch unterhalb des Plateaus, auf dem der Volumenfluss unabhängig vom Einlassdruck ist. Der für AIMS-H₂O gewählte Wert von $p_{IQ} = 5,3$ hPa ist also aus Sicht der Flusstabilität eher ungünstig, da Druckschwankungen in diesem Bereich die mittlere Aufenthaltszeit beeinflussen. Die größten Druckschwankungen in der Ionenquelle liegen im Flug bei etwa 0,1 hPa was in diesem Aufbau Schwankungen im Volumenfluss von etwa 1% zur Folge hat. Die dadurch entstehenden Unsicherheiten der Messung werden zusammen mit den direkten Unsicherheiten durch die Druckregelung in Abschnitt 3.7.3 diskutiert. Unter Umständen kann hier die Verwendung einer für diesen Druckbereich besser geeigneten Pumpe sinnvoll sein.

3.6 Auswertungsschema für Flugzeugmessungen

Um einen Überblick über den komplexen Auswertungsprozess und die relevanten Fehlerquellen bei AIMS-H₂O zu erhalten, sind die einzelnen Schritte der Auswertung in einem Schaubild in Abbildung 3.40 zusammengestellt. Auf der linken Seite sind alle Schritte aufgeführt, die mit der Kalibration des Instruments am Boden und im Flug zusammenhängen. Auf der rechten Seite sind die Auswertungsschritte für die atmosphärische Messung gezeigt, wobei hier die atmosphärische Wasserdampfkonzentration (in ppmv) bzw. die relative Feuchte über Eis und flüssigem Wasser als finale Daten angegeben werden. Die finalen Daten sind dabei grün hinterlegt, die Messungen gelb. Die Zwischenschritte sind in den weißen Kästen zu sehen. Die relevanten Fehlerquellen der einzelnen Auswertungsschritte sind jeweils an den Pfeilen angeschrieben, wobei statistische (blau), systematische (rot) und Fitfehler (grün) unterschieden werden. Bei jedem Schritt ergibt sich die Unsicherheit des Ergebnisses dabei aus den neu hinzugekommenen Fehlerquellen und aus der Fehlerfortpflanzung der Unsicherheiten der Eingangsgrößen. Wenn bei einem Schritt keine neuen Fehlereinflüsse stehen, ergibt sich die Unsicherheit der Größe rein aus der Fortpflanzung der vorherigen Fehler.

Die Auswertungsschritte und Fehlerquellen der Kalibration im Labor sind wurden bereits in den Abschnitten 3.4.1 und 3.5 diskutiert. Auf die Schritte im linken oberen Teil des Schemas wird hier also nicht mehr im Detail eingegangen. Die Tatsache, dass die Laborkalibration nicht direkt auf die Messungen im Flug übertragen werden kann wurde in Abschnitt 3.5.2 gezeigt. Aus der Kalibration im Labor lässt sich aber für jede Kalibration die Konversionseffizienz des Kalibrationsmoduls in Abhängigkeit des Flusses durch den Pt-Katalysator bestimmen (Abschnitt 3.3.2). Nur wenn die Konversionseffizienz genau bekannt ist, lässt sich das Kalibrationsmodul als absoluter Wasserdampfstandard verwenden.

Aus diesem Grund wird die Konversionseffizienz als Funktion des Flusses durch die Ionenquelle gefittet, hier dargestellt durch die Verbindung von Labor- und inflight Kalibration



in Abbildung 3.40. Aus den Zählraten der Kalibration im Flug und der bekannten Wasserdampfkonzentration lassen sich dann die inflight Kalibrationspunkte bestimmen. Daraus erhält man die Kalibrationsfunktion der inflight Kalibration (links unten in Abbildung 3.40), die dann in ihrer invertierten Form auf die Zählraten der atmosphärischen Messung angewendet werden kann. Die Unsicherheit der so bestimmten Wasserdampfkonzentration wird dabei im Wesentlichen durch die Unsicherheit der inflight Kalibration, das Rauschen des Signals, Druckschwankungen in der Ionenquelle und eine mögliche Wasserdampfkontamination verursacht (rechts oben in Abbildung 3.40). Typische Werte für die Unsicherheit dieser Größe bei CONCERT 2011 liegen bei etwa 8 bis 12%. Dass dieser Wert nicht konstant ist, liegt daran, dass die inflight Kalibrationen für unterschiedliche Flüge mit verschiedenen Unsicherheiten behaftet sein können. Der Grund dafür kann z.B. in einer verschiedenen Anzahl von Kalibrationspunkten und in der Stabilität der Konversionseffizienz liegen. Je nachdem wie groß die Wasserdampfkonzentration in der Atmosphäre ist, kann es aufgrund des begrenzten dynamischen Bereichs des Instruments notwendig sein, den Fluss der atmosphärischen Luft in das Instrument zu verdünnen. Das wird im Flug durch Zugabe von trockener synthetischer Luft realisiert. Bei ausgeschalteter Verdünnung ist die gemessene Wasserdampfkonzentration gleich der atmosphärischen. Bei eingeschalteter Verdünnung muss diese wieder korrigiert werden um die atmosphärische Wasserdampfkonzentration zu erhalten, was die Unsicherheit der Messung vergrößert. Durch Unsicherheiten bei der Verdünnungskorrektur steigt die Unsicherheit der Messung auf etwa 8 bis 15% an

(„atmosphärische H₂O Konzentration“ in Abbildung 3.40). Bei den Fehlerangaben, die hier gemacht werden ist es wichtig zu betonen, dass es sich um Abschätzungen des Maximalfehlers handelt. Die Flugmessungen während CONCERT 2011 legen nahe, dass die tatsächliche Unsicherheit der Messung der Wasserdampfkonzentration eher geringer ist als die so berechnete Werte (siehe Abschnitt 4.2).

Insbesondere für die Wasserdampfmessung in Wolken und Kondensstreifen ist die relative Feuchte der Luft bezüglich flüssigem Wasser oder Eis der eigentlich interessante Parameter. Um diese Größe zu erhalten, muss aus der Wasserdampfkonzentration zunächst der Wasserdampfpartialdruck berechnet werden. Dazu wird als zusätzliche Information der statische Druck benötigt, der von der Basisinstrumentierung des Flugzeugs gemessen wird (rechts unten in Abbildung 3.40). Bei der Falcon wird die Unsicherheit der Messung des statischen Drucks mit 0,5 hPa angegeben. Als zusätzliche Fehlerquellen kommen bei diesem Schritt noch mögliche Ungenauigkeiten in der Synchronisation der Uhren von AIMS-H₂O und der Bordzeit des Flugzeugs sowie Fehler durch Interpolation der beiden Datensätze dazu. Für die Berechnung der relativen Feuchte wird zudem noch der Sättigungsdampfdruck über Wasser bzw. Eis benötigt, der sich aus der Außentemperatur berechnen lässt (siehe Abschnitt 2.1.2). Die Temperatur wird ebenfalls von der Basisinstrumentierung des Flugzeugs gemessen und ist mit einer nominellen Unsicherheit von 0,5 K behaftet. Aus Wasserdampfpartialdruck und Sättigungsdampfdruck lässt sich schließlich die relative Feuchte berechnen. Je nach Verdünnung und Qualität der inflight Kalibration liegt der Maximalfehler der Messung der relativen Feuchte hier typischerweise bei 12 bis 18%.

3.7 Integration von AIMS-H₂O in die Falcon

3.7.1 Flugzeugaufbau und Zulassung

Für den Betrieb auf dem DLR Forschungsflugzeug Falcon (Dassault Falcon 20E) wurde AIMS-H₂O in ein Standardrack integriert, das auf den Sitzschienen des Flugzeugs befestigt werden kann. Neben der technischen Funktionalität muss außerdem sichergestellt werden, dass das Instrument im Falle einer Fehlfunktion kein Risiko für den sicheren Betrieb des Flugzeugs darstellt. Das Instrument muss deshalb eine luftfahrttechnische Zulassung durch einen qualifizierten Zulassungsbetrieb erhalten. Für AIMS-H₂O wurde die Zulassung in Zusammenarbeit mit der Firma Enviscope GmbH (Frankfurt) über den Zulassungsbetrieb Gomolzig Flugzeug- und Maschinenbau GmbH (Schwelm) durchgeführt. Aus Sicht der Zulassung stellt AIMS-H₂O dabei eine von mehreren möglichen Konfigurationen des Massenspektrometers AIMS dar, das sowohl als klassisches chemisches Ionisationsmassenspektrometer zur Messung von Spurengasen wie z. B. HCl oder HNO₃ oder in der Konfiguration zur Wasserdampfmessung betrieben werden kann. Für die luftfahrttechnische Zulassung werden dabei im Wesentlichen drei verschiedene Aspekte betrachtet, nämlich mechanische Sicherheit und Festigkeit, Sicherheit der mitgeführten Gase und elektrische Sicherheit und Verträglichkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für AIMS auch auf dem Forschungsflugzeug HALO eine luftfahrttechnische Zulassung erreicht. Details dazu sind in Anhang A4 zu finden.

3.7.1.1 Mechanik

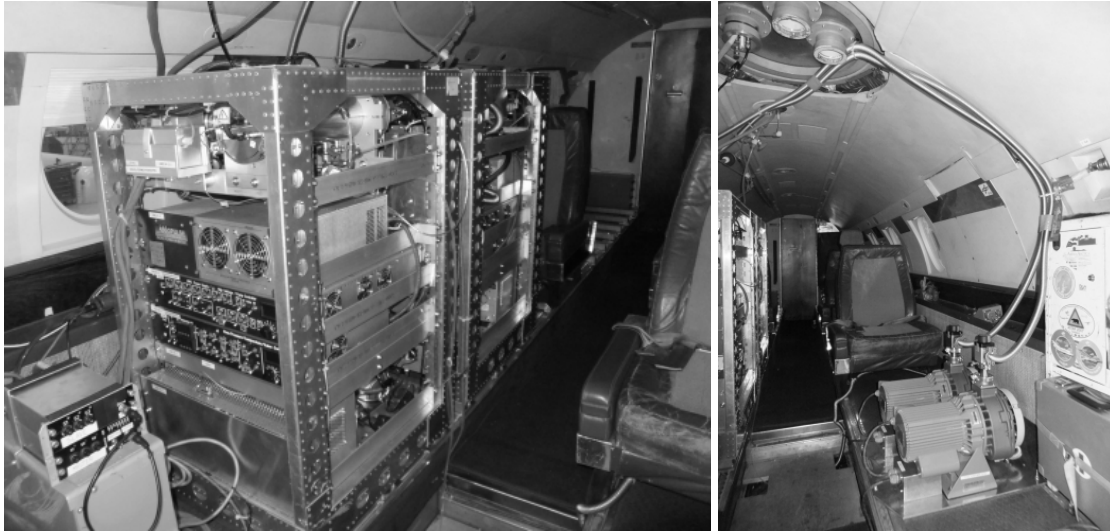


Abbildung 3.41: Links: AIMS-H₂O in einem Falcon Standardrack, montiert in der Kabine der Falcon. Rechts: SC 15 Scrollpumpe, die aus Platzgründen auf einer eigenen Bodenplatte montiert ist und auf der anderen Seite des Gangs in der Kabine der Falcon steht.

Abbildung 3.41 zeigt das Massenspektrometer AIMS-H₂O wie es in die Kabine der Falcon eingebaut ist. Auf der linken Seite ist der Teil des Instruments zu sehen, der in ein Standardrack integriert wurde. Dieses enthält alle Bauteile des Instruments mit Ausnahme der SC15 Scrollpumpe. Diese Pumpe wurde aus Platz- und Gewichtsgründen nicht im Rack befestigt, sondern auf einer eigenen Bodenplatte montiert, die direkt mit den Sitzschienen in

Tabelle 3.6: Liste der Baugruppen von AIMS-H₂O mit Massen der einzelnen Komponenten.

Kürzel	Bezeichnung	Masse/kg	Beschreibung
AIMS_01	DC-AC Wandler	11,8	Umwandlung von 28 V DC in 220 V AC
AIMS_02	Steuerungsbox	5,6	Regelung von MFCs, Heizung und Stromversorgung für Ventile, Permeationsofen und Katalysator
AIMS_03	RF-Box	8,5	Spannungsversorgung für den Quadrupol
AIMS_04	Messkammer	27,5	Vakuumkammer, Katalysator, USB Messkarte, Druckregelventil & Permeationsofen
AIMS_05	Versorgungsbox	10,2	Spannungsversorgung für RF-Box, Oktopole, Turbopumpen und Drucksensoren
AIMS_06	MFC-Einheit	4,3	Massenflussregler
AIMS_07	Druckzylinder	3,6	Aufbewahrung für H ₂ /synth. Luft Gemisch
AIMS_08	HV-Datenbox	2,3	Datenerfassung und HV Versorgung für die Ionenquelle
AIMS_09	Gasflaschen	9,9	Synth. Luft für Kalibration und Nullmessung
AIMS_10	Druckminderer	3,2	Zubehör für Gasflaschen und Druckzylinder
AIMS_11	SC15 Scrollpumpe	28,7	Vorpumpe für die Vakuumkammer, außerhalb des Racks montiert

der Kabine verschraubt werden kann. Für den Betrieb bei CONCERT 2011 wurde die Pumpe auf der anderen Gangseite der Kabine montiert. Wie auf der rechten Seite in Abbildung 3.41 zu sehen ist, wurde die Rohrverbindung zwischen der Vakuumkammer des Massenspektrometers und der Scrollpumpe über die Decke der Flugzeugkabine verlegt. Die einzelnen Baugruppen und deren Gewichte inklusive der zugehörigen Halterungen sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Aus Sicht des mechanischen Aufbaus kommt es beim Flugzeugaufbau von AIMS-H₂O im Wesentlichen auf zwei Punkte an. Zum einen muss gewährleistet sein, dass alle Komponenten des Instruments so im Rack bzw. auf den Sitzschienen befestigt sind, dass sie bei den maximal zu erwartenden Beschleunigungen im Flug stabil bleiben. Nach Brockstieger et al. (2008) sind die für die Berechnung der Festigkeit bei der Falcon anzusetzenden Beschleunigungen in Bezug auf die Flugrichtung 9,0 g nach vorne, 4,643 g nach oben, 7,643 g nach unten, 3,0 g zur Seite und 1,84 g nach hinten. Diese Grenzwerte sind flugzeugspezifisch, die Betrachtungen müssen also für die Zulassung auf Falcon und HALO getrennt durchgeführt werden. Der Festigkeitsnachweis für jede Komponente kann dabei entweder durch experimentelle Zugversuche oder durch Berechnung erfolgen. In der Zulassung von AIMS-H₂O wurde der Festigkeitsnachweis rein rechnerisch durchgeführt. Aus diesem Grund wurde für die Befestigung der einzelnen Komponenten nur zertifizierter Luftfahrtstahl mit definierten Festigkeitseigenschaften verwendet.

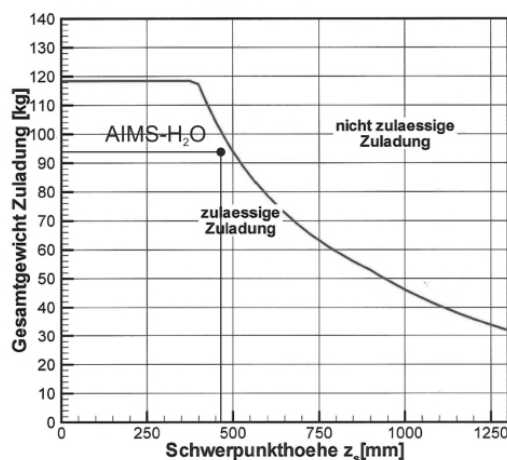


Abbildung 3.42: Zulässiges Gesamtgewicht der Zuladung im Falcon Rack in Abhängigkeit der Schwerpunkthöhe des gesamten Racks. Schwerpunktslage und Gesamtgewicht von AIMS-H₂O liegen im zulässigen Bereich (schwarzer Punkt).

Neben der mechanischen Festigkeit der einzelnen Komponenten ist zusätzlich zu beachten, dass sich das Gesamtgewicht des Instruments und dessen Schwerpunktslage in einem definierten Bereich befinden muss. Für den Betrieb von wissenschaftlichen Instrumenten auf der Falcon ist das erlaubte Maximalgewicht abhängig von der Höhe des Schwerpunkts. Dieser Zusammenhang in Abbildung 3.42 dargestellt, wobei der erlaubte Bereich die Fläche unterhalb der roten Kurve umfasst. Je höher der Schwerpunkt des Racks liegt, desto niedriger ist also das maximal erlaubte Zuladungsgewicht im Rack. Für AIMS-H₂O haben alle Komponenten im Rack inklusive Halterungen, Rohrleitungen und Kabeln ein Gesamtgewicht von etwa 94 kg. Dazu kommen noch 15 kg Eigengewicht des Racks. Insgesamt wiegt das AIMS-H₂O Rack also etwa 109 kg. Nach Abbildung 3.42 darf der Schwerpunkt des gesamten Racks nicht höher als 500 mm liegen, gemessen von der Unterkante des Racks. Zur

Bestimmung der Höhe des Schwerpunkts wurde das Rack hier auf eine runden Metallstange gelegt und so verschoben, dass es ausbalanciert war. Je nach Lage des Racks lassen sich so alle drei Raumkoordinaten des Schwerpunkts bestimmen. Für die hier interessante z-Komponente des Schwerpunkts wurden 465 mm gemessen, der gesamte Aufbau befindet sich also innerhalb des erlaubten Bereichs.

3.7.1.2 Gase

Für die Kalibration im Flug und zur Verdünnung des Probengases müssen bei AIMS-H₂O eine Reihe von Gasen im Flug mitgeführt werden. Zum einen muss dabei gewährleistet sein, dass von den Gasen selbst im Flugzeug keine Gefahr ausgeht, z. B. Gesundheitsschädigung oder Explosionsgefahr bei Austreten der Gase. Zum anderen muss sichergestellt werden, dass durch die Hochdruckbehälter, in denen das Gas mitgeführt wird, keine Gefahr ausgeht.

Der Gaslaufplan von AIMS-H₂O für den Betrieb auf der Falcon ist in Abbildung 3.43 dargestellt. Er ist fast identisch zu dem Aufbau der Laborkalibration in Abbildung 3.21. Der wesentliche Unterschied ist, dass hier wahlweise atmosphärische Luft oder Kalibrationsgas in das Instrument geleitet werden kann. Zudem ist die Scrollpumpe direkt mit der in der Kabine verlegten Abgasleitung für die wissenschaftlichen Instrumente verbunden. Bei AIMS-H₂O werden für Kalibration und Verdünnung drei verschiedene Gase im Flug mitgeführt. Die synthetische Luft für die Verdünnung des Gasstroms bei hohen Feuchten und als Trägergas für die Kalibration wird in einer 2 l Gasflasche bei einem Druck von 200 bar transportiert. Insgesamt hat man für einen Flug also etwa 400 l synthetische Luft (bei Normaldruck) zur Verfügung. Das reicht in der Regel für eine ausführliche Kalibrationssequenz von 30 bis 45 min pro Flug und eine durchgängige 1:1 Verdünnung des atmosphärischen Gases mit etwa 0,3 slm Verdünnungsfluss. Für die inflight Kalibration werden zusätzlich zwei Druckzylinder mit je 150 ml Volumen (Swagelok) mitgeführt, die mit einem Gasgemisch von 80 bzw. 400 ppmv H₂ in synthetischer Luft gefüllt sind. Die Zylinder können bis zu einem Druck von 120 bar befüllt werden, d. h. man hat von jedem Gasgemisch 18 l (bei Normaldruck) in einem Flug zur Verfügung. Bei einem maximalen Fluss von 0,5 slm durch den Katalysator entspricht das einer Betriebszeit von 36 min pro Gaszylinder also 72 min insgesamt. Das ist deutlich länger als die typische Zeitspanne, die man für eine ausführlichen inflight Kalibration benötigt. Man hat hier also sogar genug Spielraum, um einen Doppelflug ohne zwischenzeitliches Befüllen der Zylinder zu absolvieren. Am Boden können die beiden Druckzylinder über Schnellkupplungen an der Vorderseite des Racks aus größeren Gasflaschen nachgefüllt werden. Die 2 l-Gasflaschen mit der synthetischen Luft können fertig befüllt gekauft und zwischen den Flügen ausgetauscht werden.

Das Gefährdungspotential durch die mitgeführten Druckgasbehälter wurde für die Zulassung in Form einer Risikoanalyse abgeschätzt. Als worst-case Szenario wurde dabei immer das plötzliche komplette Entweichen der mitgeführten Gase in die Flugzeugkabine angenommen. Dabei stellt keines der mitgeführten Gase eine Gesundheitsgefährdung der Besatzung durch Einatmen oder sonstigen Kontakt dar. Auch der Druckanstieg in der Kabine bei plötzlichem Entweichen des Gases liegt mit maximal 27 hPa innerhalb der Schwankung der Druckregulierung des Flugzeugs. Eine mögliche Explosionsgefahr bei Entweichen des gasförmigen Wasserstoffs spielt für die hier verwendeten Gasgemische keine Rolle. Für ein Gemisch aus Wasserstoff und Luft liegt die untere Explosionsgrenze bei einer H₂-

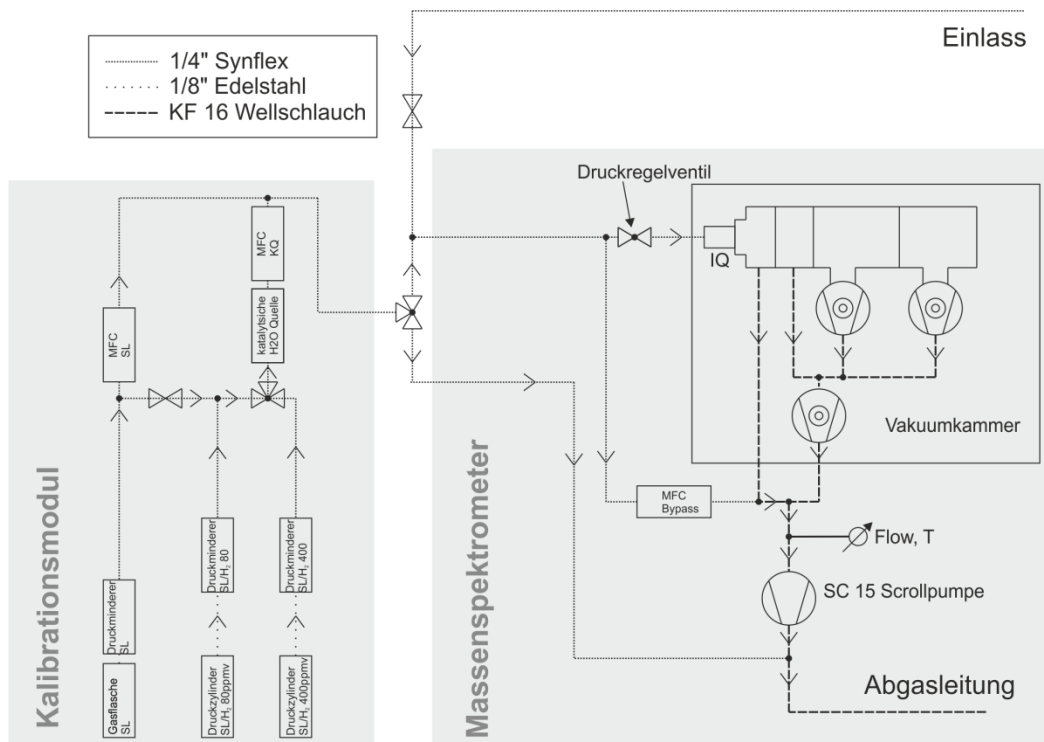


Abbildung 3.43: Gaslaufplan von AIMS-H₂O für den Betrieb auf der Falcon. Die Einlass- und die Abgasleitung sind direkt mit der der Außenluft verbunden, in ihnen herrscht also ein von der Flughöhe abhängiger Druck.

Konzentration von 4,1%. Diese Grenze liegt zwei Größenordnungen oberhalb der maximalen Konzentration der mitgeführten Gasmische von 400 ppmv = 0,04%. Auch bei direkter Flammen- oder Funkenentwicklung im Tank besteht hier also keine Explosionsgefahr.

3.7.1.3 Elektrik und EMV

Für den Betrieb auf der Falcon wird AIMS-H₂O über die standardmäßige 28 V DC Versorgung des Flugzeugs betrieben. Da alle Komponenten des Massenspektrometers eigentlich für eine Versorgung mit Wechselstrom konzipiert sind (110-230V bei 50-400Hz) wurde ein zusätzlicher DC-AC-Wandler (AIMS_01 in Tabelle 3.6) in das Rack integriert, der die 28 V Gleichspannung in eine Wechselspannung mit 230V und 50 Hz umwandelt. Dieser Wandler hat drei Ausgänge über die die Versorgungsbox, die Steuerungsbox und die Scrollpumpe versorgt werden. Die Spannungsversorgung für alle weiteren Komponenten des Massenspektrometers erfolgt über die Versorgungs- und die Steuerungsbox.

Um die Sicherheit der Elektrik von AIMS-H₂O zu gewährleisten, wurden sämtliche Materialien mit Hinblick auf ihre Luftfahrttauglichkeit ausgewählt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Modifikationen der Elektrik von AIMS durchgeführt wobei die meisten für die luftfahrttechnische Zulassung notwendig waren. Es muss z. B. für das gesamte Instrument sichergestellt sein, dass die verwendeten Sicherungen (Sicherungsautomaten oder Schmelzsicherungen) den Strom soweit begrenzen, dass die maximal erlaubten Stromstärken für die jeweiligen Kabelstärken und Pingrößen der einzelnen Stecker nicht überschritten werden.

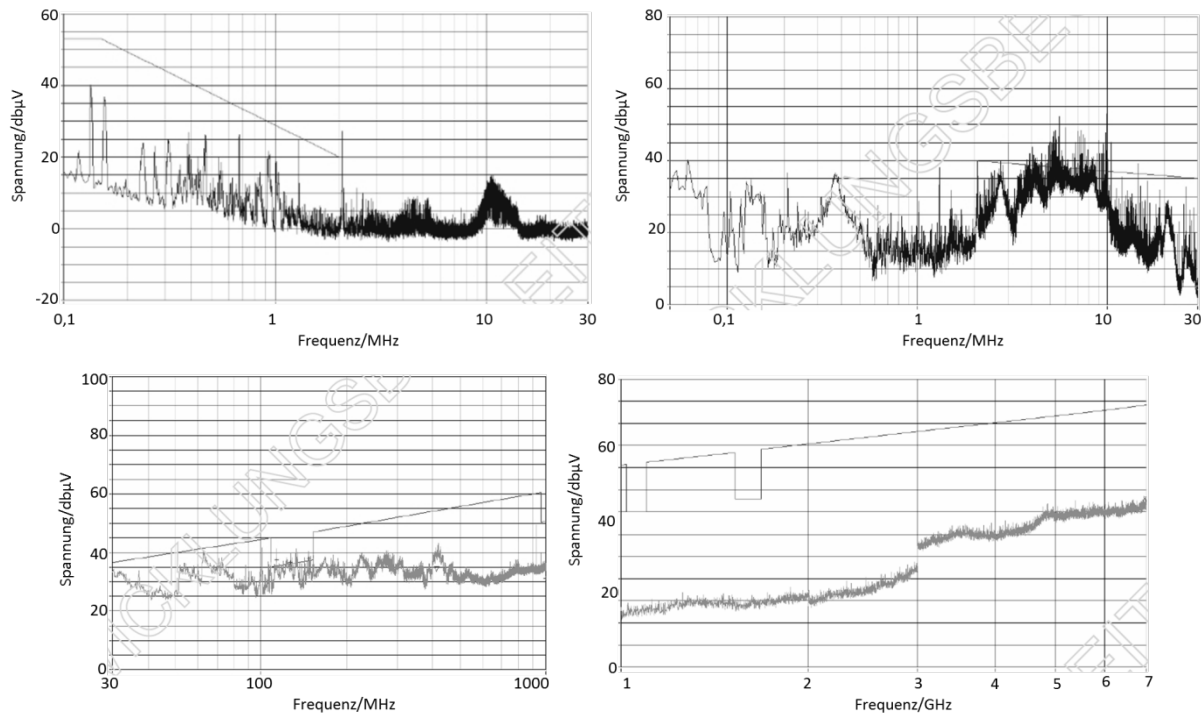


Abbildung 3.44: Elektromagnetische Störungen, die durch AIMS-H₂O verursacht werden. Links oben sind die leitungsbundenen Störungen im Frequenzbereich von 0,1 bis 30 MHz auf der +28 V Leitung dargestellt. Rechts oben sind die abgestrahlten Störungen im Frequenzbereich von 0,05 bis 30 MHz abgebildet. Links unten sieht man die Abstrahlung im mittleren Frequenzbereich von 30 bis 1000 MHz, rechts unten die im oberen Bereich von 1000 bis 7000 MHz. Die rote Linie ist der Grenzwert der Richtlinie RCTA/DO160-G. Die Grafiken stammen aus dem Testprotokoll von mectronic.

Ein weiterer zu beachtender Punkt bei dem Flugzeugaufbau von AIMS-H₂O ist der Nachweis der elektromagnetischen Verträglichkeit (EMV). Damit ist in diesem Fall gemeint, dass die vom Instrument verursachten leitungsbundenen und abgestrahlten elektromagnetischen Störungen den sicheren Betrieb des Flugzeugs nicht gefährden dürfen. Um das zu gewährleisten, müssen die Abstrahlung des Instruments und die leitungsbundenen Störungen vor Einbau in das Flugzeug in einem EMV-Labor untersucht werden. Für die Zulassung von AIMS wurden diese Messungen in Darmstadt bei der Firma mectronic GmbH durchgeführt. Bei diesem Test wird das Gerät in einer abgeschirmten Testkammer vollständig eingeschaltet und mit einer Stromzange und verschiedenen Antennen die leitungsbundenen und abgestrahlten Störungen vermessen. Die Grafik in Abbildung 3.44 links oben zeigt die Messung der leitungsbundenen Störungen in der Versorgungsspannung im Frequenzbereich zwischen 0,1 und 30 MHz. Für diese Messung wurden die Störungen in der +28 V Phase der Stromversorgung in vollem Betrieb mit einer hochempfindlichen Stromzange gemessen. Die blaue Kurve sind dabei die gemessenen Störungen in dBµV, die rote Linie stellt den erlaubten Grenzwert für elektrische Geräte innerhalb der Flugzeugkabine nach RCTA/DO160-G (Radio Technical Commission for Aeronautics) dar. Für die leitungsbundenen Störungen wird dieser Grenzwert bei genau einer Frequenz überschritten und zwar bei 2,1 MHz. Das ist genau die Arbeitsfrequenz des Quadrupols. Auch bei 1,3 MHz, der Arbeitsfrequenz eines der Oktopole ist ein Peak zu sehen. Die RF Spannungen an den Quadrupolstäben stören also das Bordnetz des Flugzeugs. Die abgestrahlten Störungen werden mittels Antennen gemessen, die in 1 m Abstand vom Instrument aufgestellt werden. Auch für die abgestrahlten Störungen werden im unteren (rechts oben in Abbildung 3.44) und mittleren Frequenzbereich (links

unten in Abbildung 3.44) Überschreitungen des Grenzwerts beobachtet, insbesondere auch im Kommunikationsfenster zwischen etwa 120 und 160 MHz, in dem der Grenzwert abgesenkt ist. Im oberen Frequenzbereich (rechts unten in Abbildung 3.44) wurde keine Überschreitung beobachtet.

Die in Abbildung 3.44 angegebenen Grenzwerte wurden für den nicht überwachten Betrieb von Geräten in der Kabine von beliebigen Flugzeugen festgesetzt. Diese Annahme unterscheidet sich allerdings deutlich von den realen Bedingungen auf Forschungsflugzeugen wie der Falcon. Bei Betrieb eines ganzen Satzes von Instrumenten auf einem Forschungsflugzeug muss in jedem Fall ein gesonderter EMV-Test mit allen Geräten im Flugzeug durchgeführt werden. Im Endeffekt muss in diesem Test dann gezeigt werden, dass das Flugzeug von der Gesamtheit der eingebauten Geräte nicht gestört wird. In der Praxis wird deshalb in der Regel so verfahren, dass die Frequenzen, bei denen im Labor Grenzwertüberschreitungen festgestellt wurden, bei dem gesamten EMV-Test im Flugzeug gesondert untersucht werden. Stellt sich bei diesem Test heraus, dass die Störungen, die im Labor zu Grenzwertüberschreitungen geführt haben, das Flugzeug nicht unzulässig beeinflussen gilt die elektromagnetische Verträglichkeit als nachgewiesen.

Innerhalb des Zulassungsprozesses von AIMS für die Falcon wurden zwei EMV-Tests im Labor durchgeführt. Nach dem ersten Test wurden einige Verbesserungen des Instruments vorgenommen. So wurden alle Kabel mit einem EMV-Geflechtschlauch geschirmt und gekürzt um das induktive Einkoppeln von Störungen zu minimieren. Zudem wurden die Kabel möglichst effizient entlang der Träger im Rack verlegt. Außerdem wurden zusätzliche Input-Filter in die Steuerungs- und in die Versorgungsbox eingebaut. Diese baulichen Änderungen haben in dem zweiten, hier gezeigten Labortest zu einer deutlichen Reduktion der Störungen geführt. Die verbliebenen Grenzwertüberschreitungen führten bei der Verträglichkeitsmessung im Flugzeug zu keinen Problemen.

3.7.2 Lufteinlass

Der Lufteinlass ist eine der kritischen Stellen bei der flugzeuggetragenen Messung von Spurengasen im Allgemeinen und hier speziell bei der Messung von Wasserdampf. Mit Einlassleitung ist dabei die komplette Rohrleitung vom offenen Ende des Rohrs außerhalb der Flugzeughaut bis zum Eintrittspunkt des atmosphärischen Gases in das Messinstrument gemeint. Wie schon in 3.4.1 beschrieben wurde als Leitungsmaterial für AIMS-H₂O ein Synflex Kompositrohr verwendet, da dieses Material aus mehreren Gründen für Wasserdampfmessungen besonders gut geeignet ist.

Der bedeutendste Einlasseffekt bei der Messung von Wasserdampf ist die Adsorption und Desorption von Wasserdampfmolekülen an der Wand. Abhängig vom Material der Innenseite der Rohrleitung und der Wasserdampfkonzentration in der Luft stellt sich dabei nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein, bei dem pro Zeit genauso viele Moleküle an der Wand adsorbieren wie desorbieren. Für die Messung der Wasserdampfkonzentration in der Gasphase braucht man deshalb ein Material, bei dem sich dieses Gleichgewicht möglichst schnell einstellt. Bei der Messung von Spurengasen sind außerdem mögliche heterogene Reaktionen der Gasmoleküle an der Wand der Leitung von Bedeutung. Damit können sich

Spurengaskonzentrationen in der Leitung ändern, was dazu führt, dass die Zusammensetzung der Luft in der freien Atmosphäre falsch eingeschätzt wird. Da Wasserdampf in diesem Zusammenhang ein relativ stabiles Molekül ist, sind solche Reaktionen hier ein eher untergeordnetes Thema.

Insbesondere für die Messung von sehr trockener Luft wie sie typischerweise in der unteren Stratosphäre vorkommt, hat man im Flugzeug einen sehr hohen Feuchtegradienten zwischen dem trockenen Inneren der Leitung und der feuchten Flugzeugkabine. Deshalb muss man bei der Materialwahl zusätzlich beachten, dass der Wasserdampf möglichst nicht durch die Leitungswand diffundieren kann. Aufgrund der guten Wandeigenschaften wird für die Messung von Wasserdampf typischerweise eine Verrohrung aus poliertem Edelstahl verwendet. Das hat aber für den praktischen Betrieb im Flugzeug den Nachteil, dass das Material relativ unflexibel ist. Die für andere Spurengasmessungen normalerweise verwendeten PFA-Schläuche eignen sich für Wasserdampf nicht, da Wasser von PFA aufgenommen und durch die Rohrwand diffundieren kann. Da Synflex ähnlich gute Wandeigenschaften wie Edelstahl bei gleichzeitig größerer Flexibilität aufweist, wurde hier dieses Material verwendet.



Abbildung 3.45: Lufteinlass für die Wasserdampfmessung mit AIMS-H₂O auf der Falcon. Das Synflex Rohr ist komplett durch den Einlass geschoben, an der unteren Swagelok Verschraubung ist im Flugzeug ein Absperrventil zur Verriegelung der Einlassleitung angeschraubt.

Für den Lufteinlass von AIMS-H₂O auf der Falcon wurde eine einfache Einlassgeometrie gewählt, die aus einem entgegen der Flugrichtung gebogenem Rohr besteht, dass etwa 30 cm aus der Flugzeughülle heraus ragt und durch das die Außenluft zum Instrument transportiert wird (Abbildung 3.45). Durch das gebogene Rohr wurde ein Synflex-Rohrstück komplett durchgeschoben, so dass die eingesaugte Luft von Anfang an mit keinem anderen Teil des Einlasses in Berührung kommt. Direkt nach der Durchführung des Rohres in die Flugzeugkabine wurde ein Absperrventil angebracht, um die Einlassleitung am Boden abschließen zu können. Für die gesamte Rohrleitung wurden dabei ausschließlich Synflex Rohre und Edelstahl Fittinge verwendet, um mögliche Wandeffekte zu minimieren. Um die Adsorption von Wassermolekülen in der Einlassleitung weiter zu minimieren, wird die Leitung mit Ausnahme der vordersten Spitze komplett beheizt. Die Heizung des Außenanbaus

in Abbildung 3.45 ist direkt in dem Rohr eingebaut. Die Stromversorgung für diese Heizung kommt von einem dafür vorgesehenen Anschluss in der Falcon. Der Rest der Einlassleitung wird mit einem Heizband auf 40°C geheizt, das von dem AIMS-H₂O Rack versorgt wird.

Die Orientierung der Einlassöffnung entgegen der Flugrichtung soll verhindern, dass die Wasserdampfmessung durch Aerosol- oder Eiskpartikel verfälscht wird. Sollten diese Partikel in den Einlass gelangen und dort verdampfen, würde man eine erhöhte Wasserdampfkonzentration messen, die nicht mehr der Gasphasenkonzentration in der Atmosphäre entspricht. Aufgrund der Trägheit der Partikel und der hohen Geschwindigkeit des Flugzeugs sollten in der hier gewählten Anordnung im Idealfall keine Partikel in das Einlassrohr gelangen. In der Realität reicht das Ansaugen des Gases in den Einlass aber wahrscheinlich aus, dass sehr kleine Partikel gerade noch auf Kurvenbahnen gezwungen werden und an der Rohrrinnenseite verdampfen. Für stratosphärisches Hintergrundaerosol würde man durch diesen Effekt beispielsweise eine Erhöhung der Wasserdampfkonzentration um weniger als 2 ppbv erwarten. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb dessen, was man mit dem Massenspektrometer detektieren kann.

Eine Größe, die besonders für die hochfrequente Messung von Wasserdampf wichtig ist, ist die mittlere Aufenthaltszeit der Luftmoleküle in der Einlassleitung. Durch Reibung des Gasstroms an der Leitungswand wird das Gas in der Nähe der Wand abgebremst was zu einer Durchmischung des Gasstroms in der Leitung führt. Diese Durchmischung kann zu einer Fehlinterpretation kleinskaliger Feuchteänderungen führen, wenn der zeitliche Abstand zwischen zwei Messpunkten deutlich kleiner ist, als die Aufenthaltszeit der Moleküle im Einlass. In diesem Fall lassen sich Variationen im gemessenen Signal nicht mehr eindeutig auf eine Feuchtevariabilität in der durchflogenen Luftmasse zurückführen. Aus diesem Grund ist es für AIMS-H₂O sinnvoll, die Messfrequenz so zu wählen, dass sie in der gleichen Größenordnung wie die reziproke Aufenthaltszeit im Einlass liegt. Die berechnete mittlere Aufenthaltszeit in der Einlassleitung für den Flugzeugaufbau von AIMS-H₂O bei CONCERT 2011 ist in Abbildung 3.46 gezeigt.

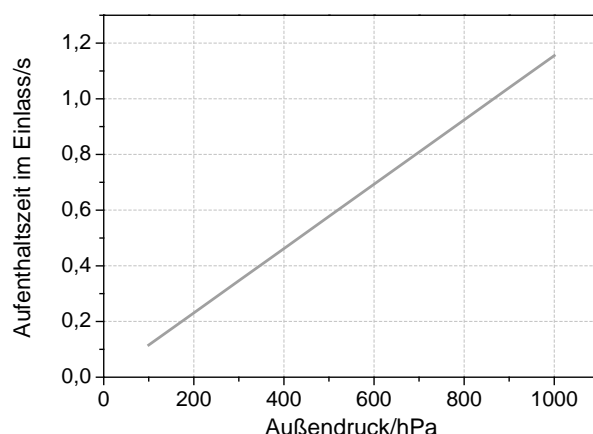


Abbildung 3.46: Abschätzung der mittleren Aufenthaltszeit eines Luftmoleküls in der Einlassleitung in Abhängigkeit vom Außendruck. Die Parameter entsprechen der Konfiguration von CONCERT 2011 mit einer Einlasslänge von 1,3 m und einem Fluss von 0,65 slm.

Die Länge der Einlassleitung betrug bei dieser Kampagne etwa 1,3 m, was fast dem kürzest möglichen Abstand zwischen Einlass und Eingang der Vakuumkammer entspricht. Da die

Aufenthaltszeit linear mit der Länge der Einlassleitung skaliert, ist auch bei zukünftigen Kampagnen mit eventuell anderen Einbaupositionen darauf zu achten, dass die Einlassleitung möglichst kurz ist. Das gilt besonders dann, wenn man kleinskalige Feuchteänderung in Wolken untersuchen will, für die man eine hohe Messfrequenz benötigt. Da der Massenfluss in das Instrument konstant bei 0,65 slm liegt, variiert der Volumenfluss und damit die mittlere Aufenthaltszeit der Luftmoleküle im Einlass mit dem Außendruck. Am Boden beträgt die mittlere Aufenthaltszeit mehr als 1 s, bei 200 mbar liegt sie etwa bei 0,25 s. Hochfrequente Messungen sind bei AIMS-H₂O vor allem im Bereich der oberen Troposphäre interessant, um dort die Feuchtevariabilität in Zirren und Kondensstreifen zu untersuchen. In diesem Bereich ist die reziproke Aufenthaltszeit genauso groß wie die Messfrequenz des $H_3O^+(H_2O)_2$ -Ions (etwa 4 Hz). Für Messungen in der oberen Troposphäre ist die Messfrequenz also im Hinblick auf die Aufenthaltszeit im Einlass sinnvoll gewählt.

3.7.3 Druckregelung

Um eine stabile Gasentladung in der Ionenquelle und damit ein reproduzierbares Messsignal zu erhalten ist es wichtig, den Druck in der Ionenquelle (p_{IQ}) möglichst konstant zu halten. Da im weiteren Verlauf des Ionenstroms keine messbaren zusätzlichen Druckschwankungen auftreten, bedeutet ein konstanter Druck in der Ionenquelle gleichzeitig konstante Drücke in den restlichen Kammern des Massenspektrometers. Für Messungen im Labor bei denen der Außendruck quasi konstant ist oder sich nur über große Zeitskalen von mehreren Stunden ändert, lässt sich der Druck im Massenspektrometer relativ einfach manuell über ein Nadelventil oder eine kritische Düse am Eingang der Ionenquelle regeln. Bei Messungen im Flug variiert der Druck in der Einlassleitung zwischen 150 und 1000 hPa mit teils sehr großen Gradienten bei Steig- und Sinkflügen. Zudem können Turbulenzen Druckschwankungen im Einlass von mehreren hPa verursachen (siehe auch Abschnitt 4.4.2). Deshalb ist eine schnelle (wenige Sekunden) und präzise Druckregelung für flugzeuggetragene Messungen mit dem Massenspektrometer unerlässlich. Eine manuelle Druckregelung scheidet als Möglichkeit ebenso aus wie eine kritische Düse, die einen konstanten Vordruck benötigt. Für das Massenspektrometer wurde deshalb ein automatisiertes Druckregelventil entwickelt, das den Druck in der Ionenquelle bei variablem Druck in der Einlassleitung konstant hält (siehe auch Jeßberger (2013)).

Das Druckregelungssystem von AIMS-H₂O wurde mit besonderem Augenmerk auf möglichst geringe Druckschwankungen in der Ionenquelle ausgelegt. Für den Ventilkörper wurde deswegen ein besonders robuster Aufbau gewählt. Er besteht aus einem ¼“ Zylinderventil aus Edelstahl (SS-4P4T-BK, Swagelok), dessen manueller Hebel durch einen Servomotor (DA 22.30.4128, Volz Servos GmbH) ersetzt wurde. Ventil und Motor haben dabei beide einen Auslenkungsbereich von 0° bis 90°, man kann mit dem Motor also alle möglichen Ventilstellungen von komplett geöffnet bis komplett geschlossen anfahren. Die Motorposition und der Druck in der Ionenquelle werden über eine USB Messkarte (Labjack U6, LabJack Corporation) an ein PID Regelungsprogramm auf dem Zentralrechner des Massenspektrometers weitergegeben. Innerhalb dieses Programms kann der Sollwert für den Druck vorgegeben werden, der Druckverlauf und die Regelparameter werden aufgezeichnet. Die PID Parameter wurden dahingehend optimiert, dass die Regelung möglichst kleine

Druckschwankungen aufweist und gleichzeitig typische Druckänderungen im Flug schnell kompensieren kann.

Um die Empfindlichkeit der Reaktionen in der Ionenquelle hinsichtlich des Drucks in der Ionenquelle zu bewerten, wurde das Druckregelventil in einem Laborversuch durch ein manuelles Nadelventil ersetzt. Durch Drehen des Nadelventils wurde der Druck in der Ionenquelle im Messbetrieb zwischen 3,5 und 6,5 hPa variiert um den Effekt einer fehlerhaften Druckregelung zu simulieren. Die Abhängigkeit der Zählraten der wichtigen Ionen vom Druck in der Ionenquelle ist in Abbildung 3.47 für zwei verschiedene Wasserdampfkonzentrationen gezeigt. Unabhängig von der zugegebenen Wasserdampfkonzentration steigen die Zählraten der wasserdampfsensitiven Ionen mit steigendem Druck in der Ionenquelle an. Diese Beobachtung ist konsistent mit der in Abschnitt 3.4.5 beschriebenen Verschiebung der Sensitivität zu niedrigeren Wasserdampfkonzentrationen bei steigendem p_{IQ} .

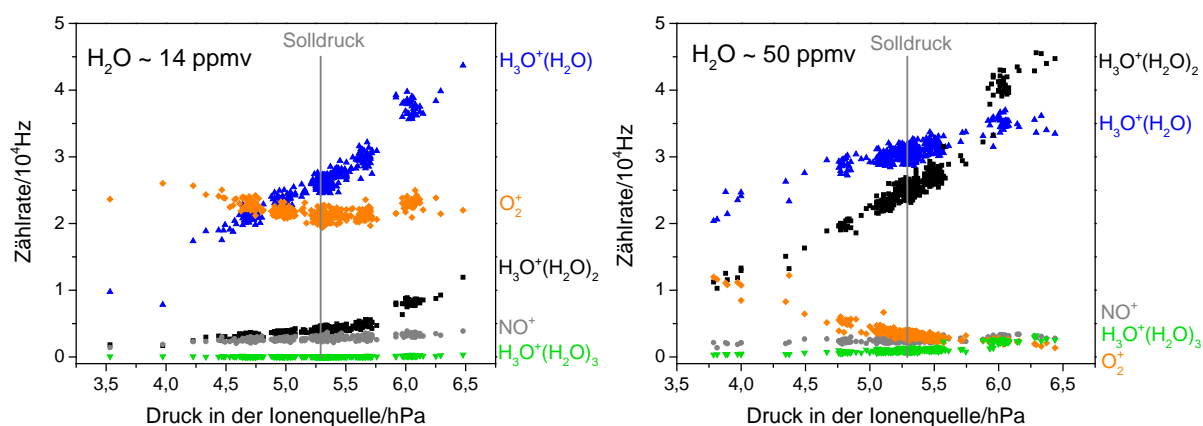


Abbildung 3.47: Abhängigkeit der Ionen-Zählraten vom Druck in der Ionenquelle. Links ist die zugegebene Wasserdampfkonzentration eher niedrig bei ~14 ppmv, im rechten Bild wurde eine Konzentration von ~50 ppmv zugegeben.

Die starke Abhängigkeit der für die Auswertung interessanten Ionen-Zählraten vom Druck in der Ionenquelle zeigt, dass die Messung sehr empfindlich auf Schwankungen und Ungenauigkeiten in der Druckregelung reagiert. Sowohl bei $H_3O^+(H_2O)$ (blau) also auch bei $H_3O^+(H_2O)_2$ (schwarz) liegt die Änderung der Zählraten um den Bereich des Sollwerts von 5,3 hPa bei etwa 10000 Hz/hPa. Bei einer Ungenauigkeit der Druckregelung von 0,1 hPa würde das bedeuten, dass die Zählraten systematisch um bis zu 5% unter- oder überschätzt werden. Der Fehler wird dementsprechend größer, wenn die Druckregelung stärkere Schwankungen zulässt. Anhand der tatsächlichen Druckschwankungen in der Ionenquelle im Flug kann im Folgenden der Beitrag der Druckregelung zur Unsicherheit der Messung bewertet werden.

Als Beispiel für den Druckverlauf in der Ionenquelle bei einem typischen Messflug mit der Falcon ist in Abbildung 3.48 der gemessene Druck in der Ionenquelle über der Flugzeit für einen Flug am 16.09.2011 im Rahmen der CONCERT 2011 Kampagne aufgetragen. Zur Korrelation von Druckschwankungen mit bestimmten Flugmanövern ist zusätzlich der statische Außendruck eingezeichnet. Dieser Flug ist als Härtetest für die Qualität der Druckregelung gut geeignet, da starke Druckvariationen auf verschiedenen Zeitskalen eine besondere Herausforderung für die Regelung darstellten. Zu Beginn der Messreihe wurden

zweimal starke Turbulenzen durchflogen (bei etwa 55400 s und 56500 s), die auch als kurze Schwankungen im statischen Druck zu sehen sind. Zudem wurde in diesem Flug zweimal über einen längeren Zeitraum in jungen Kondensstreifen geflogen (58500 s und deutlicher sichtbar bei etwa 60000 s), in denen starke Turbulenzen und damit Druckschwankungen geherrscht haben. Die Messreihe beinhaltet darüber hinaus ein typisches Abstiegsprofil von Reiseflughöhe bis zur Landung mit zwei Sequenzen mit konstantem Fluglevel während des Abstiegs.

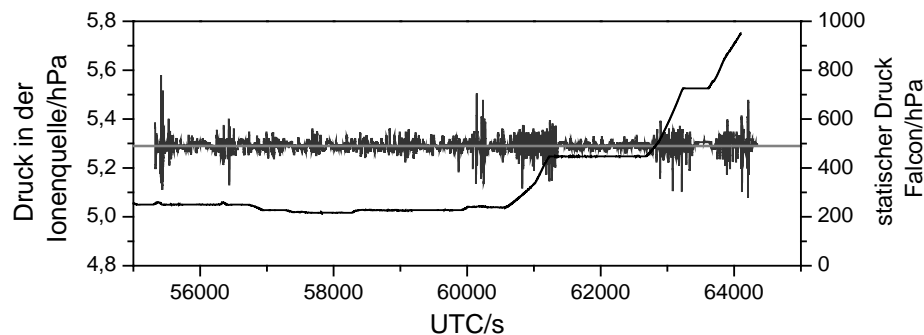


Abbildung 3.48: Druck in der Ionenquelle (rot) für den zweiten Flug am 16.09.2011 im Rahmen der CONCERT 2011 Kampagne. In grau ist der Solldruck eingezeichnet, in schwarz der statische Außendruck.

Der Solldruck in der Ionenquelle liegt bei 5,29 hPa, der Mittelwert des gemessenen Drucks über die gesamte Messreihe liegt ebenfalls bei 5,29 hPa. Die Schwankung des Drucks ist in den meisten Bereichen deutlich kleiner als 0,1 hPa, nur in Bereichen mit starken Turbulenzen zu Beginn der Messung oder bei Auf- und Abstiegsmanövern (z. B. bei 61000 s) steigt die Schwankung an. Über die gesamte Messung haben 95% der gemessenen Druckwerte eine Abweichung von $< 0,04$ hPa vom Sollwert. Das führt zu einer druckbedingten Unsicherheit der Messung von etwa 1 bis 2%. 99% der Messwerte liegen innerhalb von 0,1 hPa Abstand zum Sollwert. Die für die Wasserdampfmessung notwendige niedrige Schwankungsbreite der Druckregelung ist mit dem hier entwickelten Aufbau also gewährleistet. Die Regelung ist dabei zusätzlich auch schnell genug dass sich der Druck bei Auf- und Abstiegsmanövern nicht über längere Zeiträume stark vom Sollwert unterscheidet.

4 AIMS-H₂O bei CONCERT 2011

Die Flugzeugmesskampagne CONtrail volcano and Cirrus ExpeRimenT 2011 (CONCERT 2011) fand im September 2011 statt. Als Fortsetzung einer Serie von Messkampagnen, die den Einfluss des Luftverkehrs auf die Atmosphäre untersuchen, war das primäre Ziel dieser Kampagne, einen Beitrag zur Reduzierung der Unsicherheiten der Klimawirksamkeit des Luftverkehrs zu leisten. Hierzu wurde das DLR Forschungsflugzeug Falcon eingesetzt, das mit verschiedenen Messinstrumenten zur Messung von Spurengasen und Aerosolen ausgerüstet wurde. Der Stützpunkt der Kampagne war in Oberpfaffenhofen (OP), wobei auch Mehrfachflüge mit Zwischenlandungen in Brandenburg, Bergen (Norwegen) und Catania (Sizilien) stattfanden. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Wasserdampf-massenspektrometer AIMS-H₂O wurde bei CONCERT 2011 erstmals auf einem Flugzeug betrieben. Zusätzlich zu den wissenschaftlichen Fragestellungen der Kampagne, zu denen die Messungen von AIMS-H₂O einen wichtigen Beitrag liefern, sind die gesammelten Daten also besonders im Hinblick auf die Bewertung der Leistungsfähigkeit des Massenspektrometers interessant. Es wurde untersucht, inwieweit das Instrument die gesetzten Erwartungen erfüllen kann, genaue Wasserdampfmessungen bei niedrigen Feuchten und hochfrequente Feuchtemessungen in Wolken und Kondensstreifen zu liefern. Nach einer Übersicht über die Kampagne und einem Vergleich der verschiedenen Wasserdampfinstrumente an Bord der Falcon werden in diesem Kapitel zwei Fallstudien mit Fokus auf der Wasserdampfmessung mit AIMS-H₂O vorgestellt. Zum einen wird dabei die Feuchtemessung in einer stratosphärischen Intrusion mit sehr geringen Wasserdampfkonzentrationen näher untersucht. Dieser Fall dient dabei als Möglichkeit, das Instrument bei sehr niedrigen Feuchten im Flug zu testen. Darüber hinaus wird die Repräsentation einer solchen meteorologischen Situation in einem numerischen Wettervorhersagemodell durch einen Vergleich der Messdaten mit Analysen des European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) bewertet. Die zweite Fallstudie behandelt die Messung der relativen Feuchte in Kondensstreifen und Zirren. Die hohe Messfrequenz von AIMS-H₂O erlaubt dabei, die Verteilung der relativen Feuchte innerhalb der Kondensstreifen und in ihrer direkten Umgebung zu untersuchen, um die Gleichgewichtsprozesse zwischen Eis und Gasphase besser zu verstehen.

4.1 Übersicht zu CONCERT 2011

4.1.1 Wissenschaftliche Ziele

CONCERT 2011 ist in eine Serie von Flugzeugmesskampagnen eingebettet, die das primäre Ziel hatten, den Einfluss des Luftverkehrs auf das Klima zu untersuchen. In den USA begannen diese Untersuchungen mit den Flugzeugmesskampagnen FIRE II (1991), SUCCESS (1996) und CRYSTAL-FACE (2002). Am DLR wurde das Thema erstmals im Rahmen der Flugzeugkampagne POLLution from aircraft emissions IN the North ATLantic Flight Corridor (POLINAT) 1994 aufgegriffen (Schumann et al. 2000). Nach weiteren Kampagnen wie SULFUR 1 bis 7 (1994-1999), PAZI (2005) und CIRCLE (2005) fand 2008 die erste CONCERT Kampagne statt. Der Erfolg dieser Kampagne und die darin neu aufgeworfenen Fragestellungen motivierten CONCERT 2011 als Nachfolgekampagne. Die CONCERT-Messungen dienen z. B. als Eingangs- oder Vergleichsgrößen für Modellstudien,

die die in Abschnitt 2.4 beschriebenen Einflüsse des Luftverkehrs auf das Klima durch Abgase und Kondensstreifen besser abschätzbar machen sollen.

Bei CONCERT 2008 lag der Fokus auf Messungen in jungen Kondensstreifen mit einem Alter von wenigen Minuten (Voigt et al. 2010). Neben einem besseren Verständnis der Nukleationsmechanismen von Eispartikeln in jungen Kondensstreifen wurden im Rahmen dieser Kampagne auch die optischen Eigenschaften linearer Kondensstreifen (Voigt et al. 2011) und der Einfluss des Flugzeugtyps auf die Eigenschaften der Kondensstreifen untersucht (Jeßberger et al. 2013). Zudem konnten neue Aussagen über die Partikelform in jungen Kondensstreifen (Gayet et al. 2012), die Form der Größenverteilung (Schumann et al. 2011) und das Einmischen großer Eispartikel aus natürlichen Zirren in Kondensstreifen (Kübbeler et al. 2011) getroffen werden. Erst kürzlich wurden zudem Ruß-Effekte auf junge Kondensstreifen untersucht (Schumann et al. 2013). Die Bildungsmechanismen der Eisteilchen in jungen Kondensstreifen sind auch ein Fokus der CONCERT 2011 Kampagne. Dabei ist insbesondere die Frage, welcher Anteil der Rußpartikel im Abgas als Keim für die Bildung von Eisteilchen dient, noch nicht beantwortet (z. B. Hoose und Möhler 2012). Darüber hinaus ist noch weitgehend unklar, welchen Einfluss von Flugzeugen emittierte Rußpartikel auf natürliche Zirrusbewölkung haben.

Im Gegensatz zu der Kampagne 2008 liegt der Fokus bei CONCERT 2011 auf der Untersuchung langlebiger Kondensstreifen und dem Übergang zwischen linearen Kondensstreifen und kondensstreifeninduzierter Zirrusbewölkung, da diese eine sehr große Klimawirkung besitzt (Burkhardt und Kärcher 2011, siehe auch Abschnitt 2.4.3). Eine interessante Frage dabei ist, inwieweit sich langlebige Kondensstreifen von natürlichen Zirruswolken unterscheiden. Daran anknüpfend ergeben sich weitere Fragen, z.B. wie die Partikelform und der Anteil der Rußpartikel, die als Keim für Eispartikel dienen können, von den Umgebungsbedingungen relative Feuchte, Temperatur und Emissionseigenschaften des Flugzeugs abhängen. Ein weiteres Ziel der Kampagne ist der Vergleich von in-situ Messungen in Kondensstreifen mit Satellitenmessungen. Zu diesem Zweck wurden mit der Falcon Messungen in Kondensstreifen durchgeführt, die gleichzeitig in Satellitenmessungen detektiert wurden. Der Vergleich beider Messmethoden erlaubt sowohl eine Qualitätsüberprüfung und Validierung der Messverfahren. Andererseits ermöglicht er, die Messdaten im Hinblick auf ihre Eignung als Eingangs- oder Vergleichsgrößen für Modelle zu bewerten. Dabei dienen in-situ Messungen eher zur realitätsnahen Modellierung der kleinskaligen Effekte und dem Prozessverständnis. Eine große Anzahl von in-situ Messungen ermöglicht zudem Wahrscheinlichkeitsaussagen, die mit Modellen verglichen werden können. Der Vorteil der Satellitenmessungen ist, dass man sehr gut globale Verteilungen abschätzen kann. Eine große Herausforderung ist dabei überhaupt eine Situation zu finden, in der in-situ Messungen im Kondensstreifen möglich sind und man diesen gleichzeitig auch in Satellitenbildern beobachten kann. Zu diesem Zweck wurden für die CONCERT 2011 Kampagne Vorhersagen des Contrail Cirrus Prediction Tools (CoCiP) (Schumann 2012), ECMWF Vorhersagen (Rautenhaus et al. 2012) und Satellitenbilder von MeteoSat (Krebs et al. 2007) verwendet.

Neben den primären luftverkehrsbezogenen Zielen waren aus der Sicht der Wasserdampfmessung mit AIMS-H₂O zwei Messflüge besonders interessant, bei denen stratosphärische Luft auf der Rückseite eines Tiefdruckgebietes auf niedrige Höhen von etwa

6 km transportiert wurde. Damit ist die sehr trockene stratosphärische Luft, die in mittleren Breiten im Sommer normalerweise außerhalb der erreichbaren Flughöhe der Falcon liegt, in Höhen gelangt, die mit der Falcon gut erreichbar sind. Diese Situation ermöglichte es, die Eignung von AIMS-H₂O zur Messung sehr niedriger Wasserdampfkonzentrationen im Flug zu testen, bei denen die bestehenden Messunsicherheiten besonders groß sind (Fahey et al. 2009, Abschnitt 2.5.3). Dieser Test war besonders im Hinblick auf den zukünftigen Einsatz des Geräts auf HALO wertvoll, da bei HALO aufgrund der deutlich größeren Gipfelhöhe im Vergleich zur Falcon ein Großteil der Messungen in der Stratosphäre stattfinden kann.

Gegen Ende der Messkampagne wurden außerdem zwei Messflüge in den Ausgasungswolken der beiden Vulkane Ätna und Stromboli durchgeführt. Das Ziel dieser Flüge war, ein besseres Verständnis für die chemischen Prozesse in den Fahnen der langsam ausgasenden Vulkane zu erhalten. Insbesondere sollte dabei untersucht werden, welche Rolle Reaktionen unter Beteiligung von Halogenverbindungen (hauptsächlich Cl und Br) bei der Prozessierung der Gase in der Wolke spielen. Da diese Flüge vorwiegend in sehr niedrigen Höhen und damit unter sehr feuchten Bedingungen außerhalb des Messbereichs von AIMS-H₂O durchgeführt wurden, war der Einsatz des Instruments hier nicht sinnvoll. Das Massenspektrometer wurde deshalb für diese Flüge in eine andere Konfiguration umgebaut, bei der Halogenverbindungen mit Hilfe von I^- -Ionen gemessen wurden.

4.1.2 Instrumentierung der Falcon

Das bei CONCERT 2011 eingesetzte DLR Forschungsflugzeug Falcon ist eine stark modifizierte Version einer Dassault Falcon 20E (Abbildung 4.1), die seit 1976 als Forschungsflugzeug am DLR in Betrieb ist. Die baulichen Veränderungen umfassen unter anderem einen festen Nasenmast, in dem ein Strömungssensor Geschwindigkeit und Richtung der Anströmung misst. Die Oberseite des Rumpfes ist mit verschließbaren Öffnungen versehen, an denen die Lufteinlässe für die Instrumente in der Kabine montiert werden können. An den Unterseiten der Flügel befinden sich insgesamt vier Befestigungspunkte für PMS-Träger (Partikelmesssysteme). Außerdem sind die Triebwerke des Flugzeugs mit zusätzlichen elektrischen Generatoren zur Stromversorgung der wissenschaftlichen Instrumente an Bord ausgestattet (zweimal 330 A bei 28 V). In der Falcon ist zudem standardmäßig eine Messanlage zur Messung und Aufzeichnung von Meteorologie- und Flugdaten installiert, die neben Druck, Temperatur und Wind u.a. auch Lageparameter des Flugzeugs und die Feuchte in der Umgebung aufzeichnet.

Insgesamt kann die Falcon bis zu 1100 kg wissenschaftliche Nutzlast mit sich führen und hat abhängig davon eine Reichweite von bis zu 3700 km bzw. etwa 5:30 h. Die maximale Flughöhe des Flugzeugs beträgt im Leerzustand 12,8 km, bei voller Beladung etwa 11,5 km. Damit erreicht die Falcon die typischen Reiseflughöhen von Verkehrsflugzeugen. Für Messflüge im größten Teil der mittleren Breiten und in tropischeren Regionen bleibt die Reichweite des Flugzeugs auf die Troposphäre beschränkt, die Stratosphäre kann unter normalen meteorologischen Bedingungen nur in der Nähe der Polarregionen erreicht werden.



Abbildung 4.1: Forschungsflugzeug Falcon des DLR. An dem Flügel sind zwei angebaute Sonden zur Messung von Aerosolen zu sehen. An der Oberseite der Kabine sind die Lufteinlässe zur Versorgung der Instrumente in der Kabine angebracht. (Quelle: DLR)

Für CONCERT 2011 wurde die Kabine der Falcon mit der maximal möglichen Anzahl von sieben Instrumentenracks ausgerüstet. Damit bleibt im Flugzeug noch Platz für drei Sitzplätze für Wissenschaftler und für drei auf Sitzschienen ausgelagerte Pumpen für die beiden Massenspektrometer und die Spurengasracks. Die Einbaupositionen der Instrumente und ihrer zugehörigen Lufteinlässe sind in der Skizze der Kabine in Abbildung 4.2 dargestellt. Für die Lufteinlässe wurden die Öffnungen gewählt, die jeweils so nah wie möglich an dem jeweiligen Instrument positioniert sind, um die Längen der Einlassleitungen zu minimieren. Neben den Instrumenten zur Messung von Spurengasen und Aerosolen in der Kabine waren bei der Kampagne zusätzliche Aerosolinstrumente in den Flügelstationen der Falcon eingebaut.

Auf der in Flugrichtung vorderen rechten Seite der Kabine (Rack 1 und 2) stehen die beiden AIMS Massenspektrometer, wobei AIMS-H₂O ganz vorne rechts auf der Rackposition 1 steht. Auf der Rackposition 2 steht das Massenspektrometer mit der SF₅⁻-Ionenchemie zur Messung der Spurengase HCl, HNO₃, SO₂ und HONO. In Rack 3 und 4 sind die Instrumente zur Messung von NO, NO_y, CH₄, CO₂ und Ozon untergebracht. NO und NO_y werden mit einem Zweikanal-Chemilumineszenzdetektor gemessen, bei dem in einem Kanal alle NO_y-Verbindungen (=NO, NO₂, N₂O₅, HNO₃, HONO, PAN...) vor Eintritt in den Detektor in NO zerlegt werden und in einem anderen Kanal NO direkt gemessen wird. CO₂ und CH₄ werden von einem Cavity Ringdown Spektrometer gemessen, das die Gaskonzentration über die Abklingzeit eines Laserimpulses in einem optischen Resonator bestimmt. Diese Instrumente messen mit einem entgegen der Flugrichtung gerichteten Einlass um möglichst keine Partikel in den Einlass gelangen zu lassen. Neben diesen Spurengasinstrumenten sind auf der anderen Seite der Kabine in Rack 6 mit dem Waran (TDL) und dem CR-2 (Taupunktspiegel) zwei weitere Instrumente zur Messung von Wasserdampf eingebaut. Beide Instrumente hängen an der gleichen Einlassleitung und werden durch Verwendung eines Rosemount-Einlasses passiv durchströmt. In diesem Rack ist auch gleichzeitig die Datenerfassung für das Polare Nephelometer (PN) untergebracht. Das dazugehörige Instrument der Universität Clermont-Ferrand zur Messung der Extinktion durch Partikel (Crepel et al. 1997; Gayet et al. 1997) ist in einer der Flügelstationen montiert und dient in dieser Arbeit als Marker für Wolken und Kondensstreifen.

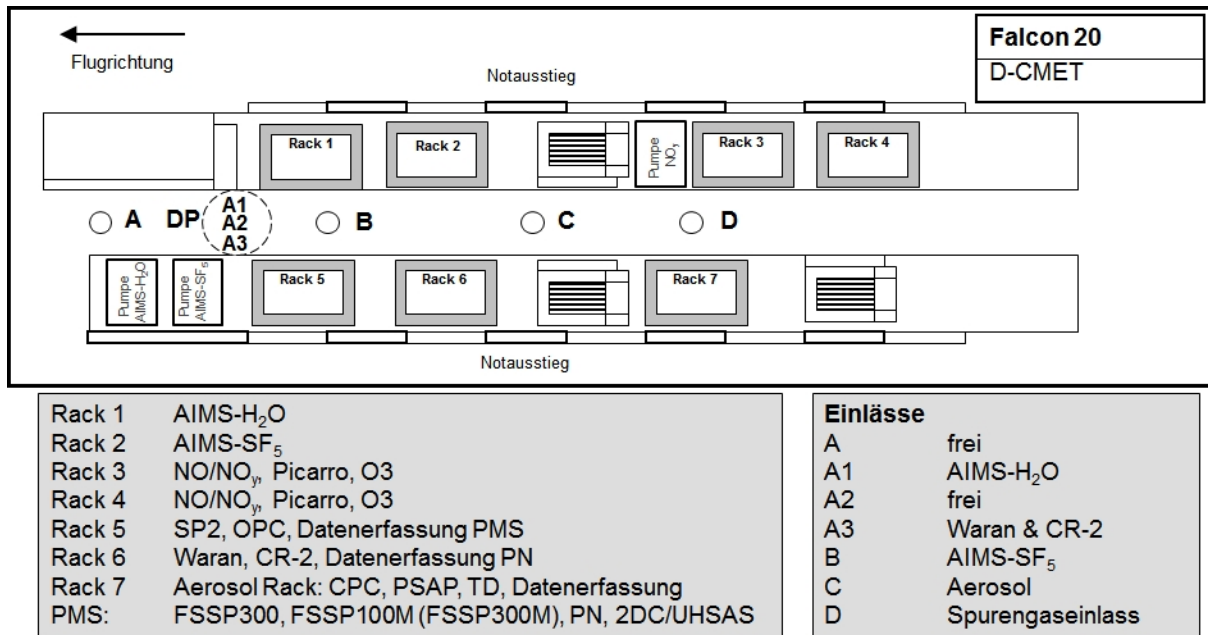


Abbildung 4.2: Instrumentierung der Falcon während CONCERT 2011. Links unten sind die Einbaupositionen der einzelnen Geräte bezeichnet, rechts unten die von den Geräten genutzten Einlasspositionen.

In Rack 5 vorne links sind mit dem Single Particle Soot Photometer (SP2) und den beiden Optical Particle Countern (OPC) zwei Aerosolinstrumente positioniert. Von diesem Rack wird teilweise auch die Datenerfassung der Flügelstationen übernommen. Das zweite Rack zur Messung von Aerosolen ist an Position 7 montiert. Darin befinden sich mehrere Condensation Particle Counter (CPC), ein Particle Soot Absorption Photometer (PSAP) und die Stromversorgung und Datenerfassung für weitere Sonden in den Flügelstationen. Neben dem schon erwähnten PN waren bei der Kampagne verschiedene Instrumente in den Flügelstationen montiert, die teilweise während der Kampagne gegeneinander ausgetauscht wurden. Insgesamt sind drei verschiedene Forward Scattering Spectrometer Probes (FSSP) geflogen, wobei eine davon (FSSP300) vom DLR stammt und zwei von der Universität Mainz (FSSP300M & FSSP100M) bereitgestellt wurden. Diese Instrumente messen Größenverteilungen und Partikelanzahl im Bereich zwischen etwa 0,3 und 50 µm. Für die Messung kleinerer Partikel im Bereich zwischen 60 nm und 1 µm war bei einigen Flügen das Ultra High Sensitivity Aerosol Spectrometer (UHSAS) mit an Bord. Der Bereich der größeren Partikel bis 800 µm wurde von der 2DC von der Universität Clermont-Ferrand abgedeckt. Aufgrund von Problemen mit der Datenaufzeichnung wurde die FSSP300M vor dem Flug am 22.09.2011 gegen die FSSP100M ausgetauscht. UHSAS und 2DC mussten aus Zulassungsgründen in derselben Flügelstation montiert werden, es konnte also immer nur eines der beiden Instrumente fliegen. Die UHSAS wurde bei den beiden Flügen am 16.09.2011 und bei den drei Flügen zur Messungen der Vulkanfahrten von Ätna und Stromboli am 29. und 30.09.2011 eingesetzt. Bei allen anderen Flügen war die 2DC montiert.

4.1.3 Messflüge während CONCERT 2011

Während CONCERT 2011 wurden insgesamt zehn wissenschaftliche Messflüge im Zeitraum zwischen dem 16.09.2011 und dem 30.09.2011 durchgeführt. Die Flugwege der einzelnen Messflüge sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Flüge sind über das jeweilige Datum

identifiziert, der Buchstabe am Ende der Bezeichnung nummeriert die Flüge innerhalb eines Tages. Je nach wissenschaftlicher Fragestellung lassen sich die Flüge grob in drei verschiedene Gruppen gliedern. Fünf Flüge hatten die Messung von Kondensstreifen und Kondensstreifenzirren als Schwerpunkt, und zwar die Flüge 110916a, 110916b, 110917a, 110924a und 110927a. Bei den Flügen am 16., 17. und 24. September wurden neben dem Versuch persistente Kondensstreifen zu messen, auch Messungen in jungen Kondensstreifen in einem Abstand von wenigen Meilen hinter verschiedenen Verkehrsflugzeugen durchgeführt. Die Messsequenzen in jungen Kondensstreifen während dieser Flüge werden in Abschnitt 4.4 ausführlicher diskutiert. Am 16. September ist die Falcon zusätzlich durch eine Wolke aus Partikeln geflogen, die sehr wahrscheinlich durch Verbrennung von Biomasse während eines Waldbrands in Minnesota entstanden ist und dann in hohen Luftschichten bis über Europa transportiert wurde. Die fünf Flüge zu Kondensstreifen fanden bis auf kurze Ausnahmen alle über Deutschland statt, meistens ausgehend von einem der Flugbeschränkungsgebiete in Mecklenburg-Vorpommern oder Niedersachsen.

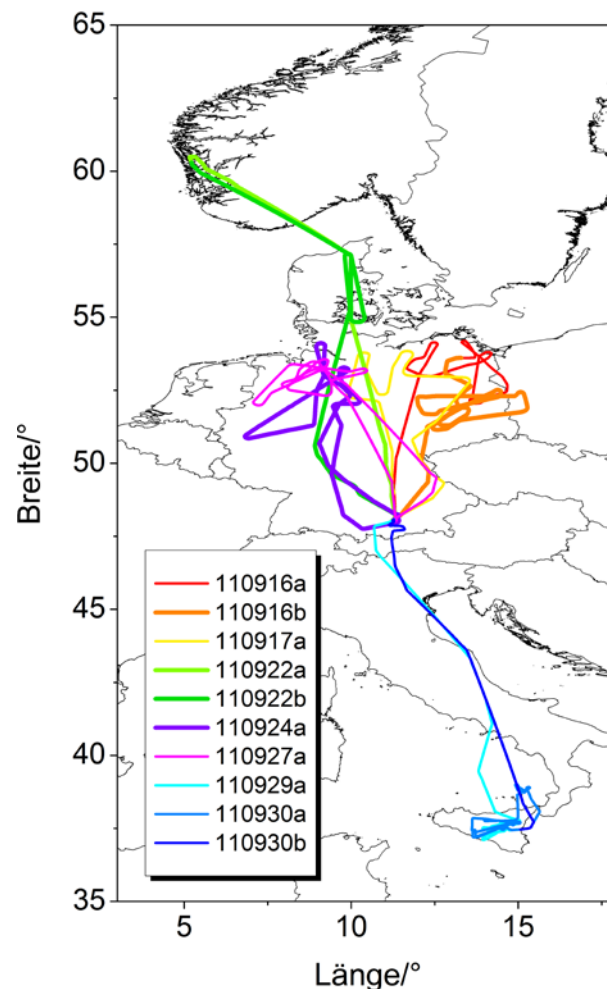


Abbildung 4.3: Flugwege der zehn Messflüge während CONCERT 2011. In hellgrün sind die beiden Flüge in die stratosphärische Intrusion eingezeichnet, in blau die Vulkanflüge. Die anderen Flüge (rot, orange, gelb und dunkelgrün) hatten die Messung von Kondensstreifen und Kondensstreifenzirren zum Ziel. Die hier detailliert untersuchten Flüge sind als dickere Linien eingezeichnet.

Die beiden Flüge am 22. September (hellgrün in Abbildung 4.3) hatten das Ziel, eine stratosphärische Intrusion über Nordeuropa zu untersuchen. Um weit genug Richtung Norden zu kommen und genügend Zeit in der Übergangsregion zwischen Troposphäre und

Stratosphäre zu haben, wurde in Bergen (Norwegen) eine Zwischenlandung mit Betankung der Falcon eingeschlossen. Diese beiden Flüge sind detailliert in Abschnitt 4.3 diskutiert.

Die letzten drei Flüge der Kampagne am 29. und 30. September führten Richtung Sizilien um dort die Fahnen der Vulkane Ätna und Stromboli zu vermessen. Die beiden Zwischenlandungen fanden in Catania (Sizilien) statt. Da AIMS-H₂O bei diesen Flügen nicht betrieben wurde, werden hier nur die Wasserdampfmessungen von Waran und Falcon Lyman- α im Übersichtsabschnitt 4.2.1 behandelt.

4.2 Wasserdampfmessungen bei CONCERT 2011

4.2.1 Übersicht über die Wasserdampfmessungen

Für alle Flüge der CONCERT 2011 Kampagne gibt es Messdaten der Wasserdampfkonzentration von mindestens zwei unabhängigen Instrumenten, die miteinander verglichen werden können. In den Abbildungen 4.4, 4.5 und 4.6 sind die Zeitreihen der Wasserdampfmessung von AIMS-H₂O (rot), Waran (schwarz) und der Basisinstrumentierung der Falcon (türkis) zusammengefasst. Die Daten sind in der originalen Messfrequenz des jeweiligen Instruments gezeigt. Für die Messung der Falcon-Basisinstrumentierung mit dem Lyman- α Instrument beträgt die Messfrequenz 1 Hz, für den Waran etwa 0,4 Hz und für die Messung von AIMS-H₂O 4,2 Hz. Für die Berechnung der Wasserdampfkonzentration aus den Daten von AIMS-H₂O wurde in diesen Abbildungen ausschließlich das $H_3O^+(H_2O)_2$ -Ion verwendet. In den Abbildungen sieht man, dass für die einzelnen Instrumente nur in bestimmten Feuchtebereichen Messdaten vorhanden sind. Der Grund dafür ist, dass die Messbereiche für die einzelnen Instrumente sehr unterschiedlich sind. Sie ergeben sich aus den baulichen Eigenschaften und dem Messprinzip des jeweiligen Geräts.

Das Lyman- α Instrument, das zur meteorologischen Basisausstattung der Falcon gehört, funktioniert nach dem in Abschnitt 2.5.1 vorgestellten Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie. Der Messbereich dieses Instruments liegt etwa zwischen 100 und 10000 ppmv. Für höhere Feuchten wird für die Wasserdampfdaten der Basisinstrumentierung ein ebenfalls fest integrierter kapazitiver Feuchtesensor (Vaisala HMP230) verwendet. Eine ähnliche Begrenzung des Messbereichs gibt es auch für den Waran (siehe auch Anhang A2). Hier liegt die niedrigste sinnvoll messbare Wasserdampfkonzentration bei etwa 30 ppmv. Die Unsicherheit der Wasserdampfmessung mit dem Waran steigt aber schon bei Wasserdampfkonzentrationen unterhalb von 100 ppmv deutlich an (siehe Abschnitt 4.2.2). Sowohl die Waranmessung als auch die Messung der Falcon-Basisinstrumentierung haben bei allen zehn Messflügen der Kampagne innerhalb ihres Messbereichs sinnvolle Daten liefern können.

Das Wasserdampfmassenspektrometer AIMS-H₂O wurde nur bei den ersten sechs Flügen der Kampagne betrieben (110916a, 110916b, 110917a, 110922a, 110922b und 110924a). Während des ersten Flugs am 16. September (Flug 110916a) wurde die Messung allerdings durch ein Leck in der Zuleitung für die synthetische Luft gestört, so dass während dieses Fluges keine verwertbaren Daten aufgezeichnet werden konnten. Für den Flug am 27.

September und die darauffolgenden Flüge (110927a, 110929a, 110930a, 110930b) wurde das Massenspektrometer für die Messung von Halogenverbindungen mit I⁻ als Edukt-Ion umgebaut. Der Messbereich des Massenspektrometers ergibt sich aus dem sensitiven Bereich des Instruments (Abschnitt 3.4.4) und dem maximalen Verdünnungsfluss. Bei den Einstellungen, die in dieser Kampagne gewählt wurden liegt die maximal messbare Wasserdampfkonzentration von AIMS-H₂O bei etwa 250 ppmv. Zusätzlich zu den Wasserdampfmessungen ist jeweils die Flughöhe der Falcon in die einzelnen Grafiken eingetragen. Diese ist hier in Form der Druckhöhe angegeben, also der Höhe des Flugzeugs über der Standarddruckfläche mit 1013 hPa. Mit der Kombination dieser drei Instrumente steht bei dieser Kampagne ein großer Datensatz zur Verfügung, bei dem gleichzeitige Wasserdampfmessungen von mindestens zwei unabhängigen Instrumenten vorhanden sind. Der Vergleich der Messungen erlaubt somit eine Qualitätssicherung der Daten sowie die Identifikation möglicher Unsicherheiten der einzelnen Instrumente bei der Messung im Flug. Die einzelnen Instrumente werden detailliert in Abschnitt 4.2.3 verglichen. Zusätzlich zu den drei hier gezeigten Wasserdampfinstrumenten war auch der CR-2 Taupunktspiegel (Buck Research) bei CONCERT 2011 mit an Bord der Falcon. Dieses Instrument hat aber aufgrund technischer Probleme keine verwertbaren Messungen geliefert und wird deshalb bei der Auswertung nicht betrachtet.

Während der fünf Messflüge zu Kondensstreifen und Zirren in Abbildung 4.4 flog die Falcon größtenteils im Bereich der oberen Troposphäre zwischen 10 und 11,5 km Höhe. Dabei wurden für diese Region typische Wasserdampfkonzentrationen zwischen 50 und 300 ppmv gemessen. Nur in den Auf- und Abstiegssequenzen werden höhere Feuchten gemessen. Prinzipiell passen die Messungen der drei Instrumente bei diesen Flügen sehr gut zusammen, besonders AIMS-H₂O und Waran zeigen kaum sichtbare Abweichungen. Das Falcon Lyman- α Instrument misst insbesondere in den Aufstiegssequenzen teilweise deutlich höhere Feuchten als der Waran, dieser Effekt wird in Abschnitt 4.2.3 genauer diskutiert. In den Auf- und Abstiegen ist außerdem deutlich zu sehen, dass die Wasserdampfkonzentration sehr große Variationen aufweist. In vertikaler Richtung beobachtet man also eine sehr variable Schichtung der Feuchte. In Sequenzen mit konstanter Flughöhe in der oberen Troposphäre variiert die Feuchte dagegen weniger. In diesen Grafiken ist außerdem zu sehen, dass sich die Messungen von AIMS-H₂O und Lyman- α kaum überlappen, da die untere Grenze des Lyman- α Messbereichs etwa mit der oberen Grenze des Messbereichs von AIMS-H₂O zusammenfällt.

Bei den beiden Flügen in die stratosphärische Intrusion in Abbildung 4.5 beobachtet man sehr große Variationen in der Wasserdampfkonzentration. In der ersten Hälfte des Fluges 110922a werden Wasserdampfkonzentrationen zwischen 40 und 100 ppmv gemessen, also troposphärische Werte. Bei etwa 29000 s beobachtet man einen scharfen Feuchtegradient, bei dem die Wasserdampfkonzentration um mehr als eine Größenordnung absinkt. Dieser Gradient markiert den Eintritt in stratosphärische Luft. Die niedrigsten in diesem Flug gemessenen Wasserdampfkonzentrationen liegen bei etwa 3,5 ppmv.

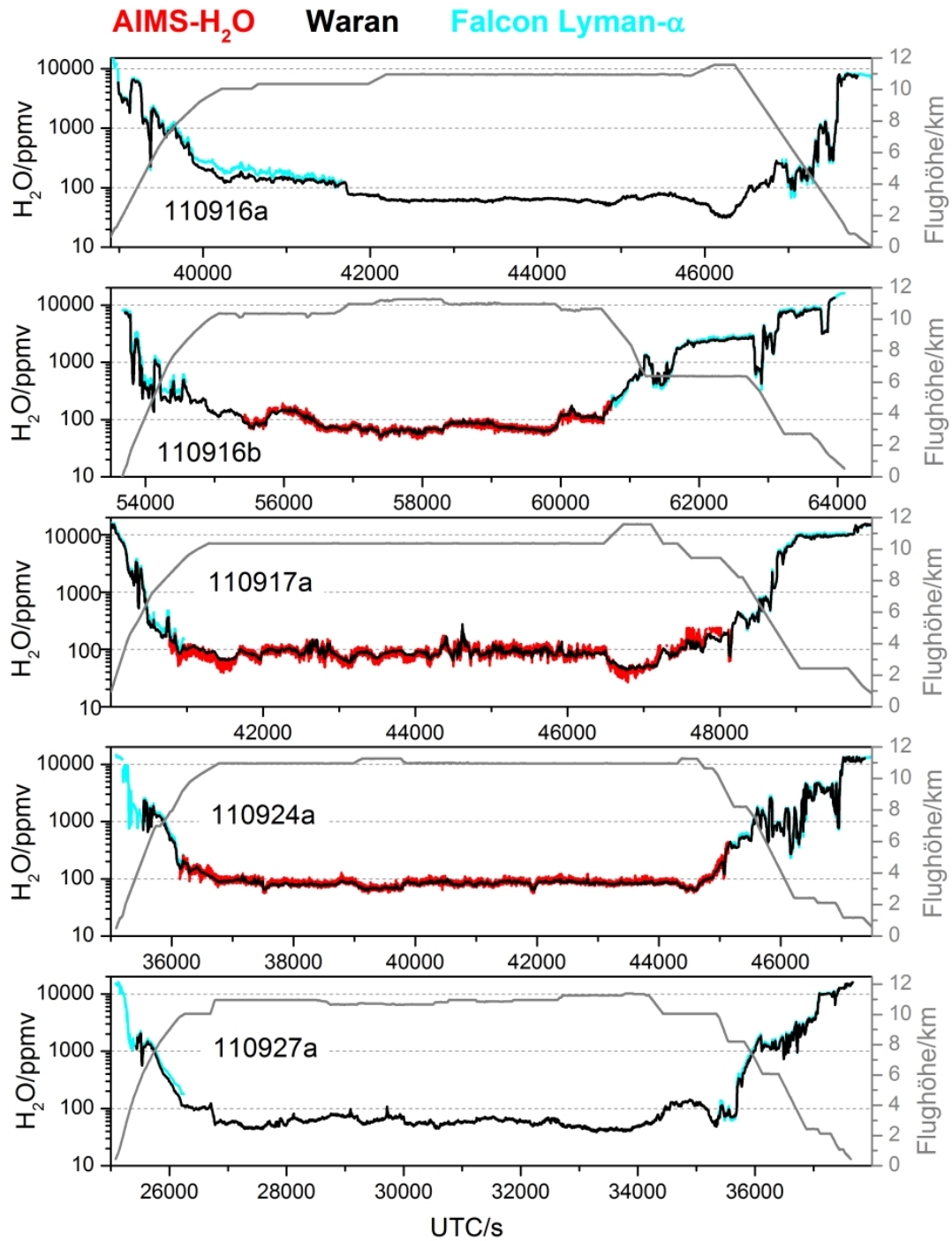


Abbildung 4.4: Zeitreihen der Wasserdampfmessungen auf den fünf Flügen zur Untersuchung von Kondensstreifen und Kondensstreifenzirren. Die Panels beinhalten den kompletten Satz an Wasserdampfdaten, der für den jeweiligen Flug vorhanden ist. Die Daten von AIMS-H₂O sind in rot, Waran in schwarz und Falcon Lyman- α in türkis eingezeichnet. Für die beiden Flüge 110916a und 110927a gibt es keine Daten von AIMS-H₂O.

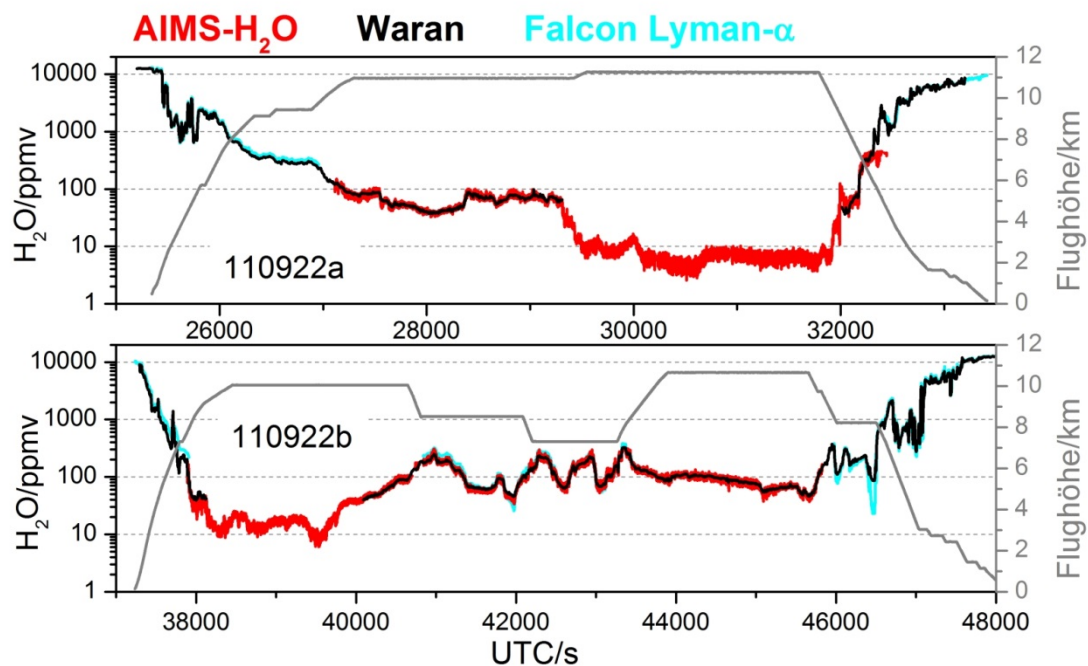


Abbildung 4.5: Zeitreihen der Wasserdampfmessungen für die beiden Flüge in die stratosphärische Intrusion. Für die Messung mit dem Waran sind nur Feuchten über 30 ppmv gezeigt.

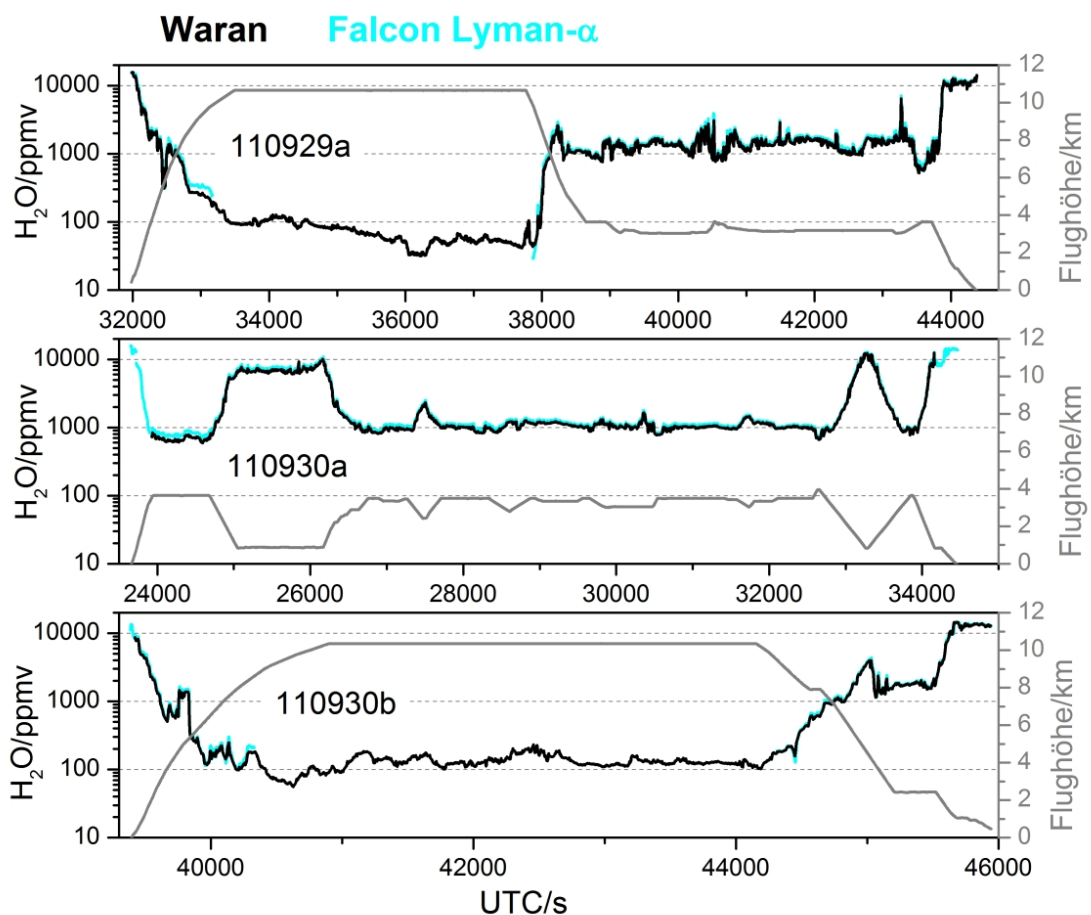


Abbildung 4.6: Zeitreihen der Wasserdampfmessungen während der drei Flüge zu den Vulkanen Ätna und Stromboli. Bei diesen Flügen war AIMS-H₂O nicht in Betrieb, die Messungen stammen nur von Waran und dem Falcon Lyman- α .

Nach der Zwischenlandung in Bergen wurden bei dem zweiten Flug an diesem Tag (110922b) die Grenzregion zwischen Troposphäre und Stratosphäre auf drei verschiedenen Flughöhen (10 km, 8,5 km und 7,3 km) durchflogen. Auf allen drei Flughöhen werden dabei Signaturen der Intrusion beobachtet, die sich durch niedrigere Wasserdampfkonzentrationen im Vergleich zur angrenzenden troposphärischen Region ausdrücken. Je niedriger das Fluglevel ist, desto höher werden die Wasserdampfkonzentrationen, die man innerhalb der Intrusion misst. Der Grund dafür ist die Durchmischung der Luft zwischen Intrusion und feuchter troposphärischer Umgebung. Während des Transferflugs der Falcon zurück nach Oberpfaffenhofen (ab 43000 s) beobachtet man wieder Wasserdampfkonzentrationen, die typisch für die obere Troposphäre sind (etwa 100 ppmv). Diese beiden Flüge werden in Abschnitt 4.3 genauer diskutiert.

Die erste Hälfte des ersten Vulkanflugs (110929a in Abbildung 4.6) ist der Transfer von OP nach Sizilien. Im Anflug auf den Ätna (bei etwa 38000 s) sank die Falcon auf etwa 3 km Flughöhe, um die Ausgasungsfahne des Vulkans zu untersuchen. In diesem Bereich der mittleren Troposphäre steigen die Wasserdampfkonzentrationen deutlich an und bewegen sich um etwa 2000 bis 3000 ppmv. Der Flug 110930a fand durchgängig auf niedrigen Flughöhen zwischen 1 und 4 km statt. Auf den niedrigsten Höhen steigt die Wasserdampfkonzentration dabei auf bis zu 10000 ppmv. Bei diesem Flug wurde nochmals die Ausgasung des Ätna und zusätzlich die des Vulkans Stromboli untersucht. Der zweite Flug an diesem Tag (110930b) war ein reiner Transferflug zurück nach Oberpfaffenhofen durch Luftmassen der oberen Troposphäre.

4.2.2 Unsicherheiten der Instrumente

4.2.2.1 Falcon Basisinstrumentierung

Die Unsicherheit der Wasserdampfmessung des Lyman- α Instruments auf der Falcon ist von einer Reihe von Umgebungsbedingungen wie Flughöhe, Geschwindigkeit, Temperatur und hauptsächlich der Wasserdampfkonzentration selbst abhängig. Das Instrument wird vom Flugbetrieb regelmäßig mit dem Feuchtekalibrationsstand *HygroStar* kalibriert, die Genauigkeit des Kalibrationsstands wird dabei mit 2-3 % angegeben (Wagner et al. 2003). Die Genauigkeit der Wasserdampfmessung im Flug wird für die untere und mittlere Troposphäre mit etwa 5 % angegeben. Bei größeren Höhen bzw. niedrigeren Feuchten steigt die Unsicherheit der Messung an. Bei den niedrigsten angegebenen Feuchten von etwa 100 ppmv liegt die Unsicherheit der Messung in etwa bei 10%.

Neben möglichen Einlaufteffekten des Instruments, die in Abschnitt 4.2.3 näher diskutiert werden, steigt die Unsicherheit der Messung außerdem beim Flug durch Wolken. Diese Erhöhung kommt durch verdampfende Wolkenpartikel (Eis oder flüssige Tröpfchen) in dem beheizten Rosemount-Einlass zustande. Inwieweit Wolken die Wasserdampfmessungen genau beeinflussen, ist dabei stark vom Wolkentyp abhängig. Je nach Dichte und Partikelgrößen in der Wolke beobachtet man in der Feuchtemessung unregelmäßig Ausreißer nach oben. Dieser Effekt kann dazu führen, dass die Wasserdampfkonzentration in Wolken kurzzeitig um einige 10% überschätzt wird.

4.2.2.2 Waran

Für die Bestimmung der Unsicherheit der Waranmessung werden Vergleichsmessungen von Waran und dem MBW Taupunktspiegel (ebenfalls Model 373LX) an der AIDA Klimakammer in Karlsruhe verwendet und diese mit den Herstellerangaben zur Unsicherheit des Instruments verglichen. Die Vergleichsmessungen an der AIDA fanden im Zeitraum vom 24.01.2011 bis zum 07.02.2011 im Rahmen der HALO-06 Kampagne statt. Das eigentliche Ziel dieser Kampagne war ein Vergleich von verschiedenen Instrumenten zur Messung von Eispartikeln und Aerosolen, die auf dem Forschungsflugzeug HALO eingesetzt werden sollen. Da im Rahmen dieser Kampagne größtenteils Bedingungen in der Klimakammer simuliert wurden, die typisch für die obere Troposphäre sind, eignen sich diese Messungen, um die Messgenauigkeit des Warans bei Flugmessungen abzuschätzen. Bei dieser Vergleichsmessung wurde mit einer Pumpe Gas aus der Klimakammer gesaugt, der Gasstrom aufgeteilt und gleichzeitig mit dem Waran und dem MBW Taupunktspiegel vermessen. Die Daten der gesamten Kampagne sind in Abbildung 4.7 zusammengefasst (schwarze Quadrate). Wie für die gesamte Kampagne wurde hier für die Waranmessung die originale Kalibration des Herstellers verwendet. Auf der x-Achse ist die vom MBW gemessene Wasserdampfkonzentration als Referenz aufgetragen, auf der y-Achse die relative Abweichung des Warans vom MBW, die über

$$\frac{\Delta H_2O}{H_2O} = (H_2O_{Waran} - H_2O_{MBW}) / H_2O_{MBW} \cdot 100 \quad (4.1)$$

berechnet wurde. In dieser Abbildung ist deutlich zu sehen, dass die relative Abweichung bei Wasserdampfkonzentrationen unterhalb von 100 ppmv stark ansteigt.

Die vom Hersteller angegebene Unsicherheit des Instruments ist in Abbildung 4.7 als blaue Linie eingezeichnet. Diese Unsicherheit ist mit 5 % des Messwerts bzw. mindestens 50 ppmv angegeben (SpectraSensors 2009). Die tatsächlich beobachtete Streuung der Datenpunkte (schwarz) deutet allerdings darauf hin, dass die Herstellerangabe sehr konservativ ist. Um die Unsicherheit der Messung besser einschätzen zu können, wurde für die Messungen bei CONCERT 2011 auf Basis dieser Vergleichsmessung eine empirisch bestimmte Enveloppe der Messdaten verwendet, die als rote Linie in Abbildung 4.7 eingezeichnet ist. Sie bestimmt sich über:

$$\Delta H_2O_{rel} = 0,4 \cdot e^{-\left(\frac{H_2O}{50}\right)} + 4,1 \quad (4.2)$$

Werte unterhalb von 10 ppmv wurden bei der Bestimmung dieser Kurve nicht berücksichtigt, da die Unsicherheit der Messung so groß wird, dass keine aussagekräftigen Informationen gewonnen werden können. Als untere Grenze für verwertbare Wasserdampfmessungen wurde bei CONCERT 2011 30 ppmv festgesetzt, es wurden also nur Daten berücksichtigt, die außerhalb des dunkelgrauen Bereichs in Abbildung 4.7 liegen. Der Wert ist damit etwas tiefer, als die vom Hersteller angegebene Untergrenze von 60 ppmv. Die Vergleichsmessung zeigt, dass die Unsicherheit der Messung unterhalb von 100 ppmv zwar deutlich zunimmt, die Streuung der Daten bleibt allerdings im Rahmen. An der unteren Grenze des Messbereichs liegt die relative Unsicherheit der Messung bei etwa 25%. Ab etwa 1000 ppmv ist die hier bestimmte Unsicherheit fast identisch mit der Herstellerangabe. Unterhalb davon ist die Waranmessung deutlich genauer als in der Angabe des Herstellers.

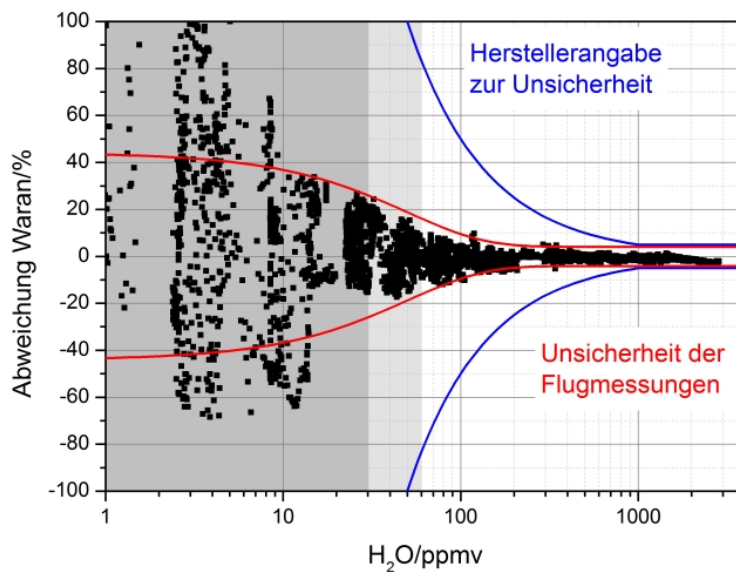


Abbildung 4.7: Vergleichsmessung von Waran und MBW Taupunktspiegel im Rahmen der HALO-06 Kampagne an der AIDA Klimakammer in Karlsruhe. Auf der y-Achse ist die relative Abweichung der Waranmessung vom MBW aufgetragen. Die rote Linie ist die Unsicherheit, die sich aus den Vergleichsmessungen ergibt und die für die Messungen während CONCERT 2011 angegeben wird. Unterhalb von 30 ppmv werden die Messdaten nicht verwertet (grauer Bereich), der Hersteller gibt als Untergrenze für die Messung 60 ppmv an (hellgrauer Bereich). Die blaue Linie ist die Unsicherheitsangabe des Herstellers.

4.2.2.3 AIMS-H₂O

Wie man im Schaubild der Auswertung in Abbildung 3.40 erkennen kann, ist die Bestimmung der Unsicherheit der Wasserdampfmessung von AIMS-H₂O komplexer als die der anderen beiden Messgeräte. Die Unsicherheit der Messung selbst setzt sich im Wesentlichen aus der Unsicherheit der Kalibration im Flug und der statistischen Unsicherheit des Messsignals zusammen. Dazu kommt die Unsicherheit, die man ggf. durch die Verdünnung des Probengasflusses erhält. Die relativen Unsicherheiten $\Delta H_2O/H_2O$ der einzelnen Messpunkte sind in Abbildung 4.8 beispielhaft für die Messungen während der beiden Flüge 110916b (oben) und 110924a (unten) gezeigt. Auf der linken Seite ist die Unsicherheit der Messung in Abhängigkeit der gemessenen Wasserdampfkonzentration aufgetragen. Auf der rechten Seite ist die Unsicherheit gegen die Flugzeit aufgetragen.

Die hellgrauen Punkte stehen für die Unsicherheit der vom Massenspektrometer gemessenen Wasserdampfkonzentration vor Berücksichtigung der Verdünnung (= Unsicherheit der gemessenen H₂O Konzentration in Abbildung 3.40). Der Verlauf der Kurven spiegelt dabei die Nichtlinearität der Kalibrationsfunktion wieder. Die Unsicherheit der Messung ist an der Stelle minimal, an der die Kalibrationsfunktion (Abbildung 3.28) den stärksten Anstieg hat, hier in etwa bei 30 ppmv. Von diesem Punkt aus steigt die Unsicherheit sowohl zu größeren als auch zu kleineren Wasserdampfkonzentrationen. Das liegt daran, dass das relative spezifische Rauschen größer wird, je weiter man sich vom Zentrum der Kalibrationsfunktion entfernt. Damit steigt die Unsicherheit der einzelnen Messpunkte vom Zentrum gesehen in beide Richtungen an. Der dominierende Fehleranteil bei der inflight Kalibration entsteht aus

der Unsicherheit der Konversionseffizienz des Kalibrationsmoduls die zu einer Unsicherheit in der bei der Kalibration zugegebenen Wasserdampfkonzentration führt. Die relative Unsicherheit der inflight Kalibration, steigt leicht mit Feuchte an (nicht gezeigt).

Die farbigen Punkte entsprechen den Unsicherheiten der atmosphärischen Wasserdampfkonzentration nachdem die Unsicherheiten der Verdünnungskorrektur einbezogen wurden. Durch die Unsicherheiten von Gesamtfluss und den Massenflussreglern steigt die Unsicherheit der Messung durch die Verdünnungskorrektur an. Je nach Verdünnungsfluss ändert sich dabei das Minimum der Unsicherheit sowie deren Änderung mit der Feuchte. Im Idealfall sollte die Verdünnung des Probengases so gewählt werden, dass die Unsicherheit der Messung minimal wird. Im Flug ist es allerdings nicht praktikabel, den Verdünnungsfluss permanent an die Feuchte der Atmosphäre anzupassen. Ein sehr häufiger Wechsel des Verdünnungsflusses macht zudem die Auswertung der Daten sehr aufwendig und führt zu Datenlücken, da das System beim Umschalten der Verdünnung immer eine gewisse Zeit braucht um sich zu stabilisieren.

Wie in dem Vergleich in Abbildung 4.8 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Unsicherheiten der Messung von AIMS-H₂O von Flug zu Flug. Dieser Unterschied kommt hauptsächlich durch unterschiedliche Qualitäten der inflight Kalibration und durch ein verschiedenes gerätebedingtes Rauschen des Signals zustande. Der Unterschied in der

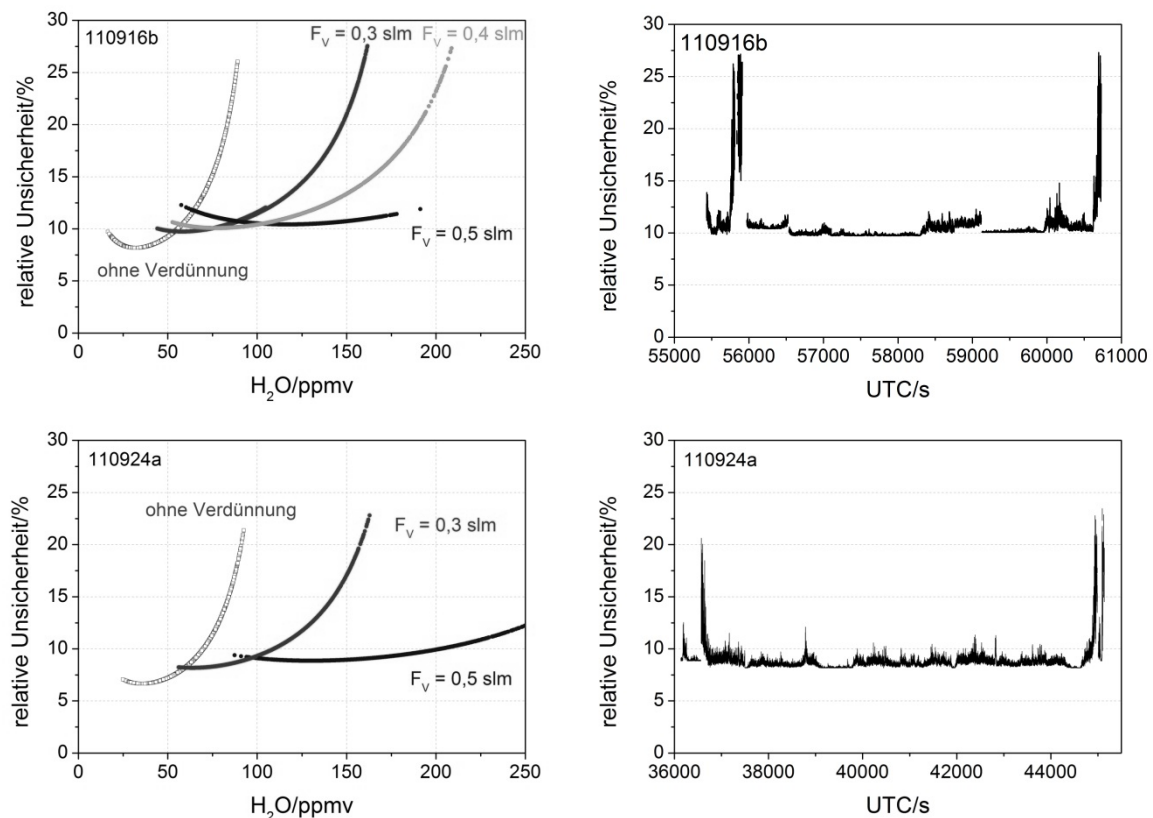


Abbildung 4.8: Links: Unsicherheit der AIMS-H₂O Messung für die Flüge 110916b (oben) und 110924a (unten) in Abhängigkeit der gemessenen Wasserdampfkonzentration. In grau sind die reinen Messungen mit dem Massenspektrometer ohne Verdünnung zu sehen, in den farbigen Kurven ist die gesamte Unsicherheit der Messung unter Berücksichtigung der Verdünnungskorrektur dargestellt. In den zugehörigen Zeitreihen auf der rechten Seite sieht man, dass nur über sehr kurze Zeiträume erhöhte Unsicherheiten über 15% auftreten.

Qualität der inflight Kalibration führt z. B. bei den beiden hier gezeigten Flügen dazu, dass die minimale Unsicherheit der Messung am 24. September fast 2 % niedriger liegt als die am 16. September. Zur Reduzierung der Unsicherheit der Flugmessung ist es also sinnvoll, genügend Zeit für eine inflight Kalibration mit einer ausreichenden Anzahl von Kalibrationspunkten einzuplanen.

Um abschätzen zu können, welcher Anteil der gemessenen Daten mit welcher Unsicherheit behaftet ist, ist die Unsicherheit der Messung auf der rechten Seite in Abbildung 4.8 über der Flugzeit aufgetragen. Hier kann man erkennen, dass die großen Unsicherheiten nur über einen sehr kurzen Zeitraum auftreten, hauptsächlich zu Beginn und am Ende des Fluges, wenn man hohe Feuchten erreicht, die am Limit des Kalibrationsbereichs liegen. Für eine quantitative Bewertung der Unsicherheiten sind deshalb die Perzentile für die Unsicherheiten der beiden Flüge in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Betrachtet man z. B. das 95% Perzentil, ist die Tabelle so zu verstehen, dass für den Flug 110916b 95% der Messwerte eine relative Unsicherheit kleiner 11,6% haben. Für den Flug 110924a haben 95% der Werte sogar eine Unsicherheit kleiner 9,7%. Bei diesem Flug ist die Unsicherheit der Messung also fast 2% niedriger als die am 16. September. Eliminiert man also die beispielsweise die 3% der Messwerte mit den größten Unsicherheiten als Ausreißer, erhält man für die Unsicherheit der Messung Werte zwischen etwa 10 und 12%.

Tabelle 4.1: Perzentile der Unsicherheit in der Wasserdampfkonzentration, die von AIMS-H₂O gemessen wurde, Erklärung im Text.

Perzentil/%	Relative Unsicherheit für Flug 110916b/%	Relative Unsicherheit für Flug 110924a /%
90	11,1	9,3
95	11,6	9,7
97	12,0	9,9
98	14,7	10,2
99	18,7	12,5

4.2.3 Instrumentenvergleich

Um bewerten zu können, ob die angegebenen Unsicherheiten der Instrumente realistisch sind, bietet sich ein direkter Vergleich der drei Wasserdampfinstrumente an, die beim Flug an Bord der Falcon waren. Da sich die Messbereiche der Instrumente nur teilweise überschneiden beschränkt sich der Vergleich auf Waran und Falcon Lyman- α in den Bereichen mit hohen Feuchten und den Vergleich von Waran und AIMS-H₂O für die Bereiche mit niedrigen Wasserdampfkonzentrationen. Aus den Zeitreihen in den Abbildungen 4.4, 4.5 und 4.6 kann man bereits erkennen, dass die Instrumente generell gut übereinstimmen, insbesondere die Messungen von AIMS-H₂O und Waran zeigen sehr geringe Abweichungen. Für den Instrumentenvergleich werden im Folgenden beispielhaft die beiden Flüge 110916b und 110924a betrachtet. Anhand dieser beiden Flüge lassen sich zum einen die wesentlichen Merkmale der Instrumente diskutieren, zum anderen stützt sich die Fallstudie in Abschnitt 4.4 auf diese beiden Flüge. Ein direkter Vergleich von AIMS-H₂O und dem Falcon Lyman- α

Instrument ist nicht möglich, da der Messbereich der beiden Instrumente kaum überlappt und deswegen keine ausreichende Datenbasis für einen Vergleich vorhanden ist.

4.2.3.1 Vergleich von Falcon Lyman- α und Waran

Vergleicht man die Zeitreihen von Waran und Falcon-Messung in den Abbildungen 4.4, 4.5 und 4.6 miteinander fällt auf, dass das Lyman- α Instrument zu Beginn der Flüge teilweise höhere Wasserdampfkonzentrationen misst als der Waran. In manchen Flügen beschränkt sich diese Abweichung auf den Aufstiegsbereich (z. B. 110916b in Abbildung 4.4), manchmal zieht sich die Abweichung aber auch über größere Zeiträume, bei denen bereits ein konstantes Fluglevel erreicht ist (110916a in Abbildung 4.4). In den Abstiegssequenzen stimmen Waran und Lyman- α durchgängig besser überein. In Abbildung 4.9 ist auf der linken Seite die Korrelation von Lyman- α und Waran für die beiden Flüge 110916b und 110924a gezeigt. Aufgrund der trockenen Bedingungen über einen Großteil der Flugstrecke liegen von dem Lyman- α Instrument nur Daten im Aufstieg und im Abstieg vor. Diese beiden Sequenzen sind in der Abbildung farblich unterschieden. Wie schon von den Zeitreihen vermutet, weicht die Lyman- α Messung in der Aufstiegssequenz (grün) in beiden Flügen deutlich nach oben von der Einheitsgeraden ab. In den beiden Abstiegssequenzen (lila) ist eine solche systematische Abweichung nicht zu sehen. Betrachtet man die Häufigkeitsverteilung der relativen Abweichung beider Instrumente getrennt für Auf- und Abstieg (rechts in Abbildung 4.9),

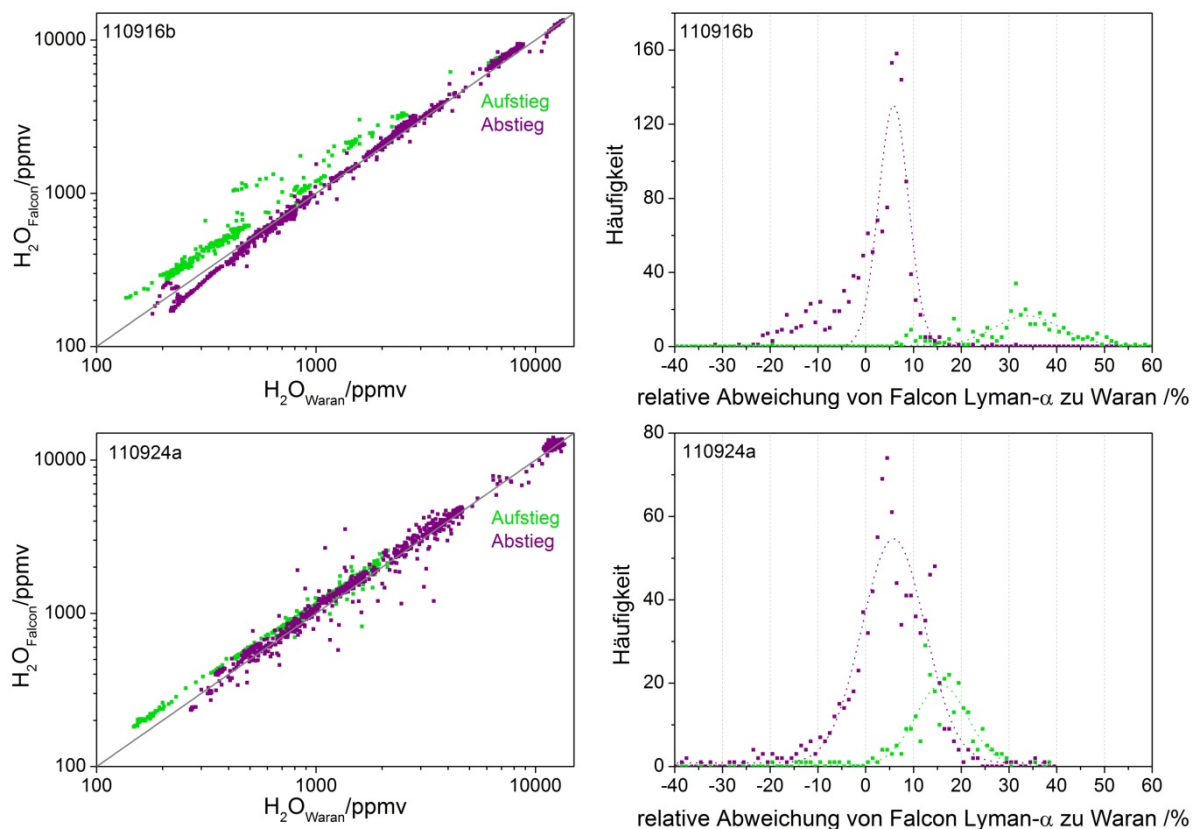


Abbildung 4.9: Links: Korrelation von Falcon Lyman- α und Waran für die beiden Flüge 110916b (oben) und 110924a (unten). Rechts: Relative Abweichung von Falcon und Waran. Beide Flüge wurden in zwei Phasen unterteilt, nämlich die Aufstiegssequenz (grün) und die Abstiegssequenz (lila). Die Messdaten des Falcon Lyman- α wurden auf das Messintervall des Warans gemittelt.

sieht man, dass die Lyman- α -Messung im Aufstieg systematisch um 10 bis 20% zu höheren Feuchten verschoben ist. Für die Abstiegssequenzen ist die mittlere Übereinstimmung der beiden Instrumente deutlich besser. Dennoch beobachtet man aber auch hier eine relativ große Streuung. Diese Streuung lässt sich zum Teil dadurch erklären, dass die Strukturen in den Wasserdampfmessungen teilweise zeitlich leicht versetzt sind, was durch unterschiedliche Einlasslängen oder Fehler in der Uhrensynchronisation verursacht werden kann.

Ein Vergleich mit Messdaten der direkten Vorgängerkampagne CONCERT 2008 zeigt ein ähnliches systematisches Verhalten (hier nicht gezeigt). Neben dem Lyman- α der Falcon war hier das Fast In-situ Stratospheric Hygrometer (FISH, FZ Jülich) an Bord der Falcon. Auch bei diesen Flügen sind die vom FISH gemessenen Wasserdampfkonzentrationen zu Beginn der Flüge deutlich niedriger als die von der Falcon gemessenen. Gegen Ende der Flüge ist die Übereinstimmung der Geräte bei dieser Kampagne ebenso deutlich besser. Das lässt vermuten, dass die Abweichung durch einen Einlauseffekt der UV-Lampe des Lyman- α Instruments verursacht werden könnte, der sich in einer Überschätzung der Feuchte zu Beginn der Messflüge äußert. Des Weiteren kann auch die unterschiedliche Position der Lufteinlässe zu Abweichungen zwischen den Messungen führen. Der Einlass des Lyman- α Instruments befindet sich an der Unterseite der Nase der Falcon, der Einlass vom Waran an der Oberseite des Rumpfes deutlich weiter hinten. Anhand der hier durchgeführten Vergleichsmessung lässt sich aber keine systematische Abweichung der Messung aufgrund der unterschiedlichen Einlasspositionen über den gesamten Messflug feststellen.

4.2.3.2 Vergleich von AIMS-H₂O und Waran

Vergleicht man die Messungen von AIMS-H₂O und Waran in den Zeitreihen in Abbildung 4.4, sieht man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Messungen beider Instrumente. Die Korrelation zwischen beiden Instrumenten auf der linken Seite in Abbildung 4.10 zeigt, dass die Messungen zwar teilweise relativ stark streuen, im Mittel aber sehr gut um die Einheitsgerade verteilt sind. Auch dieser Vergleich wurde beispielhaft für die beiden Flüge 110916b und 110924a durchgeführt. Da Waran und AIMS-H₂O bei dieser Kampagne mit Rosemount bzw. rückwärts gerichtetem Einlass geflogen sind, eignet sich dieser Vergleich, um mögliche Partikeleffekte durch die unterschiedliche Einlassgeometrie zu untersuchen. Dabei würde man erwarten, dass man bei dem rückwärtsgerichteten Einlass weniger verfälschende Effekte durch Partikel im Einlass beobachtet als bei dem Rosemount-Einlass mit reiner Trägheitsabscheidung.

Die Streuung der Daten in den Korrelationsplots (Abbildung 4.10, links) kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen spiegelt sich darin das Rauschen der beiden Messsignale wieder. Im ungünstigsten Fall addieren sich dabei die beiden Rauschamplituden. Zum anderen nimmt die Streuung der Daten um die Einheitsgerade mit steigenden Feuchten deutlich zu. Der Grund dafür ist die niedrigere Sensitivität von AIMS-H₂O im Bereich höherer Feuchten, was wiederum zu einer Erhöhung des spezifischen Rauschens führt (siehe auch Abschnitt 3.5.3). Zudem kann die Streuung durch statistische Unsicherheiten bei der Interpolation der Messdaten beeinflusst werden. Neben den rein messtechnischen Ursachen ist außerdem zu beachten, dass die Lufteinlässe von AIMS-H₂O und Waran an unterschiedlichen Positionen am Flugzeugrumpf angebracht waren, so dass sehr kleinskalige Feuchtevariationen ebenfalls einen Einfluss auf die Streuung der Daten haben können.

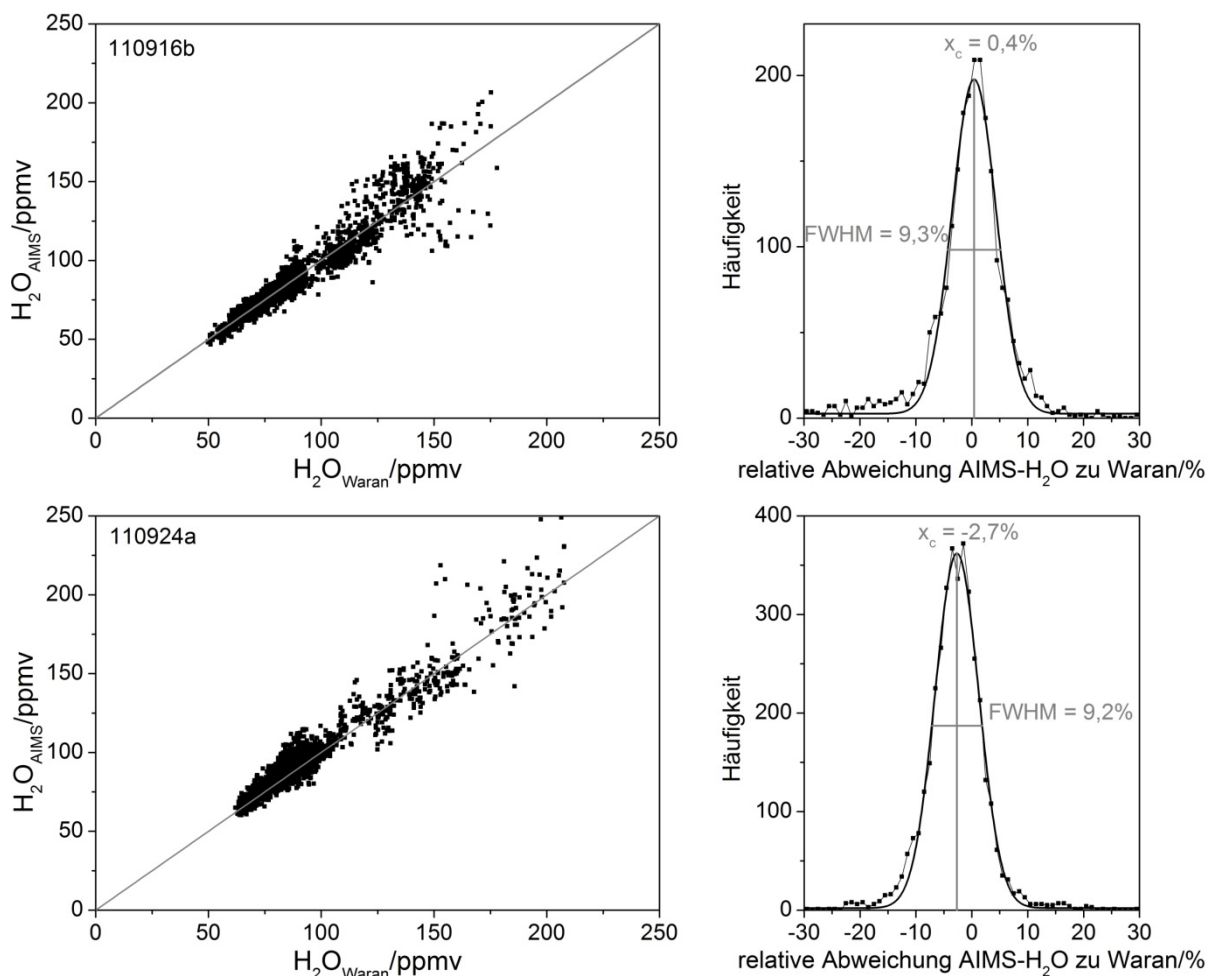


Abbildung 4.10: Links: Korrelation zwischen AIMS-H₂O (y-Achse) und Waran (x-Achse) für die beiden Flüge am 16. September (oben) und am 24. September (unten). Rechts: Verteilung der relativen Abweichung zwischen AIMS-H₂O und Waran. Die Messdaten von AIMS-H₂O wurden auf das Messintervall des Warans gemittelt.

Betrachtet man die Häufigkeitsverteilungen der Abweichung für die beiden Flüge, sind jeweils leicht unterschiedliche Merkmale festzustellen. Für den Flug am 16. September (oben in Abbildung 4.10) stimmen AIMS-H₂O und Waran im Mittel sehr gut überein. Der Mittelwert der Abweichung liegt bei 0,4%, die Halbwertsbreite der Verteilung beträgt hier etwa 9%. Betrachtet man die Verteilung der Abweichung für den Flug am 24. September (rechts unten in Abbildung 4.10) sieht man, dass der Mittelwert der Abweichung bei -2,7% liegt. Der Waran misst in diesem Flug also etwas niedrigere Wasserdampfkonzentrationen als das Massenspektrometer. Die Halbwertsbreite der Verteilungen ist mit 9,2% quasi identisch zu den Werten vom 16. September. Die mittlere Abweichung der beiden Instrumente ist also deutlich geringer als die kombinierten Unsicherheiten (maximal 15 bis 25%). In beiden Flügen haben mehr als 90% der Messwerte Abweichungen von weniger als 10%, die angegebenen Unsicherheiten der Messung sind also realistisch.

Allerdings gibt es während des Fluges am 16. September auch Sequenzen, in denen systematische Abweichungen beobachtet werden, die auf Partikeleffekte im Einlass zurückgeführt werden können. Der Ausschnitt der Zeitreihe in Abbildung 4.11 zeigt ein

solches typisches Verhalten, bei dem die vom Waran gemessene Feuchte innerhalb der Zirruswolke deutlich ansteigt (bei etwa 60100 s) und dann außerhalb der Wolke langsam wieder auf das Niveau der AIMS-H₂O Messung fällt. In rot und hellgrau sind dabei die Messung und Unsicherheit von AIMS-H₂O gezeigt, die Waranmessung ist als schwarze Linie dargestellt. Als Indikator für Zirren ist die vom PN gemessene Extinktion in dunkelgrau eingezeichnet. Im Gegensatz zu den clearsky Messungen (Extinktion = 0) bis etwa 60000 s bleibt die Waranmessung auch in der dünnen Zirruswolke nach dem Feuchtepeak etwas höher. Auf der rechten Seite in Abbildung 4.11 ist die Verteilung der relativen Abweichung zwischen AIMS-H₂O und Waran dargestellt. Darin sind die clearsky Bereiche in blau und Bereiche mit Eispartikeln in grün eingezeichnet. Das Zentrum der Verteilung im Bereich mit Eispartikeln ist um etwa 3,5% zu höheren Werten verschoben. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, dass die Partikel im Rosemount-Einlass des Warans nicht vollständig abgeschieden werden. Das kann dazu führen, dass Eispartikel im Einlass verdampfen was zu einer Überschätzung der Feuchte in der Messung führt. Die in Abbildung 4.11 zusätzlich gezeigten Extinktionsmessungen bestätigen, dass das Feuchtemaximum in der Waranmessung mit dem dichtesten Bereich der Eiswolke zusammenfällt. Dieser dichte Bereich der Eiswolke ist der einzige Bereich, in dem die Waranmessung außerhalb des in hellgrau markierten Unsicherheitsbereichs der AIMS-H₂O Messung liegt (bei etwa 60200 in Abbildung 4.11 links).

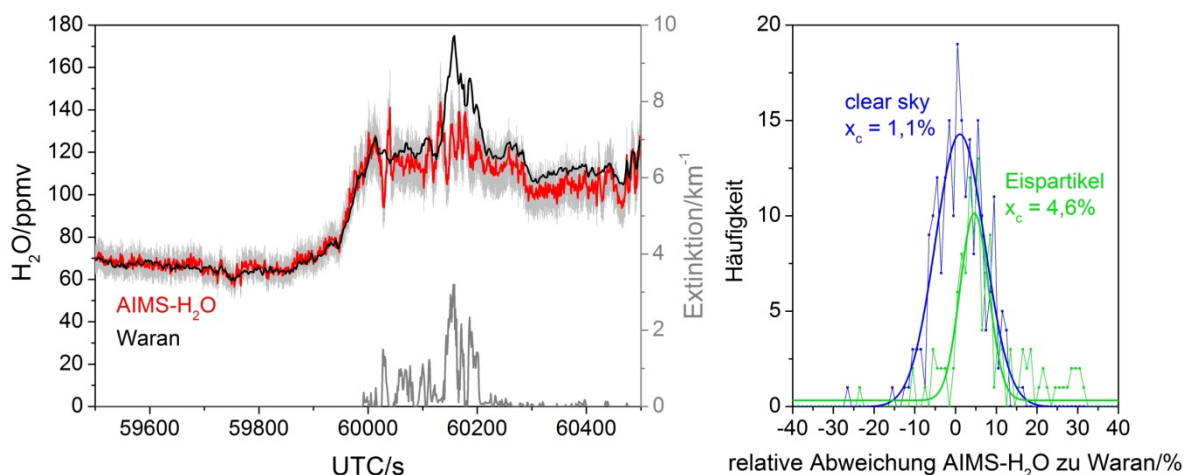


Abbildung 4.11: Links: Ausschnitt aus der Zeitreihe der Wasserdampf- und Extinktionsmessung vom 16. September. Bei etwa 60100 s sieht man einen deutlichen Peak in der Feuchtemessung des Warans, der auf verdampfende Eispartikel im Rosemount-Einlass zurückgeführt werden kann. In wolkenfreien Gebieten stimmen die Waran und AIMS-H₂O sehr gut überein. Rechts: Verteilung der relativen Abweichung zwischen AIMS-H₂O und Waran, getrennt in clearsky und Bereiche mit Eispartikeln.

Zusammenfassend lässt sich zu diesem Vergleich sagen, dass die Messwerte innerhalb der kombinierten Unsicherheiten der beiden Instrumente sehr gut übereinstimmen. Abgesehen von wenigen Ausreißern legen die Daten den Schluss nahe, dass die Unsicherheiten der beiden Instrumente realistisch abgeschätzt wurden, insbesondere in clearsky Bereichen ist die Übereinstimmung der Geräte deutlich besser als die angegebenen Unsicherheiten. Die Bereiche, in denen die Übereinstimmung der Instrumente sich nicht über die Unsicherheiten der Messungen selbst erklären lassen konnten bei den Messungen während CONCERT 2011 auf Einlasseffekte in Eiswolken zurückgeführt werden. Um die durch den Rosemount-Einlass bedingten Messartefakte zu vermeiden, kann der Waran analog zu AIMS-H₂O mit einem rückwärts gerichteten Einlass betrieben werden. In dieser Konfiguration ist allerdings eine

zusätzliche Pumpe notwendig, die die Probenluft durch das Instrument pumpt. Abhängig von der wissenschaftlichen Fragestellung und den Platz- und Gewichtsbeschränkungen im Flugzeug kann der Waran also mit Rosemount-Einlass ohne Pumpe, oder mit rückwärtsgerichtetem Einlass mit einer zusätzlichen Flusspumpe betrieben werden.

4.3 Stratosphärische Intrusion

Die erste Fallstudie bezüglich der Wasserdampfmessungen bei CONCERT 2011 bezieht sich auf die beiden Flüge am 22. September (110922a und 110922b in Abbildung 4.5). Bei diesen beiden Flügen stand die Messung in einer stratosphärischen Intrusion über Nordeuropa im Fokus. In dieser besonderen meteorologischen Situation wurde stratosphärische Luft bis in sehr geringe Höhen von etwa 6 km transportiert, so dass die Luftmassen mit der Falcon erreicht werden konnten. Eine solche Intrusion ermöglicht zum einen, die dynamischen Mischungsprozesse zwischen Troposphäre und Stratosphäre in diesem speziellen Fall zu untersuchen. Zum anderen sind die Flüge aus messtechnischer Sicht besonders interessant, weil sie geeignet sind, um zu testen, inwieweit AIMS-H₂O tatsächlich sehr niedrige Wasserdampfkonzentrationen mit hoher Genauigkeit im Flug messen kann. Von den beiden Flügen am 22. September führte der erste Flug auf maximaler Flughöhe der Falcon von OP nach Bergen (Norwegen). Während des zweiten Flugs zurück nach OP wurde versucht, die Intrusion auf verschiedenen Höhen mehrmals zu durchfliegen um die Luftmassengrenze zwischen Troposphäre und Stratosphäre genauer zu untersuchen.

4.3.1 Meteorologische Situation und Flugweg

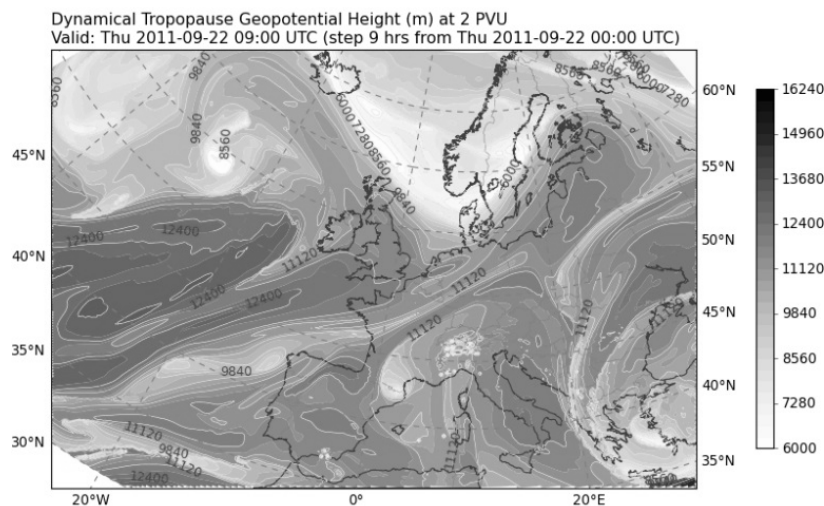


Abbildung 4.12: ECMWF Vorhersage der geopotentiellen Höhe der dynamischen Tropopause bei 2PVU für den 22.09.2011 um 9:00 Uhr UTC. In dem hellen Bereich über Dänemark und Südschweden ist die 2PVU Grenze bis hinunter auf 6 km abgesenkt. (von A. Schäfler und A. Dörnbrack)

Die synoptische Situation am 22. September war charakterisiert durch einen Höhentrog über der Nordsee und dem westlichen Skandinavien, auf dessen Rückseite stratosphärische Luft in niedrige Höhen hinunter transportiert wurde. Abbildung 4.12 zeigt die geopotentielle Höhe der dynamischen Tropopause (graue Schattierung), die über die 2PVU-Fläche definiert ist und den Übergang von troposphärischer zu stratosphärischer Luft beschreibt. Die dargestellte

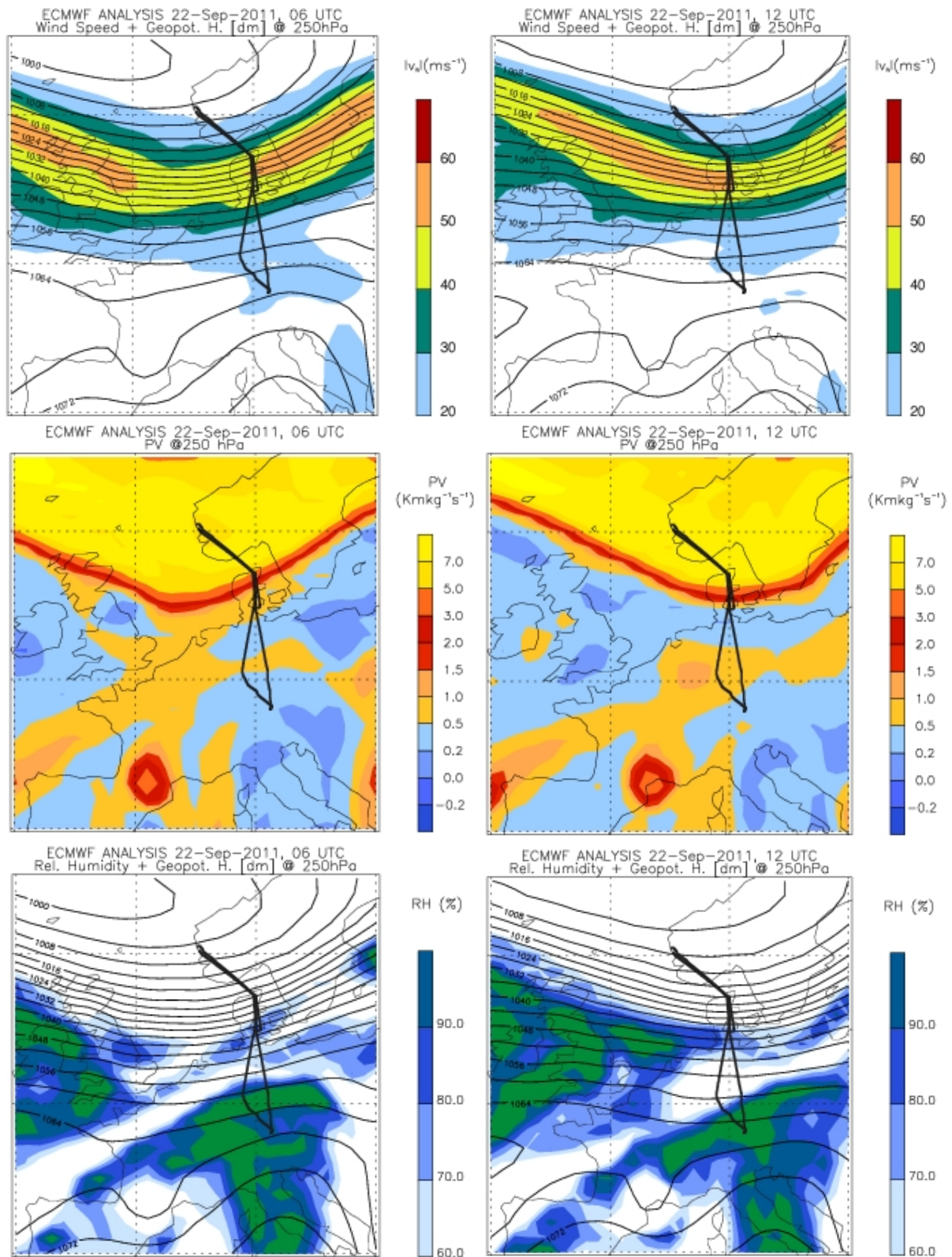


Abbildung 4.13: ECMWF Analyse von Windgeschwindigkeit (oben), potentielle Vortizität (mitte) und relative Feuchte (unten) auf der 250 hPa Druckfläche für den 22.09.2011 um 6 Uhr UTC (links) und um 12 Uhr UTC (rechts). Die Flugwege für die beiden Flüge 110922a und 110922b sind als schwarze Linie eingezeichnet. (von A. Schäfler und A. Dörnbrack)

Vorhersage des European Center for Medium-Range Weather Forecast (ECMWF) beschreibt die Situation am 22. September um 9 Uhr UTC. Der sehr helle Bereich über Dänemark und Südsandinavien zeigt die niedrige Tropopause im Bereich des Höhentrops in etwa 6 km. Verglichen mit den mittleren Höhen der dynamischen Tropopause in dieser Region und zu dieser Jahreszeit von etwa 9 bis 12 km ist die Tropopause also um mehr als 3 km relativ zur Umgebung abgesenkt.

Etwas detaillierter ist die Situation in Abbildung 4.13 gezeigt. Darin sind jeweils ECMWF Analysen von 6 Uhr UTC (links) und 12 Uhr UTC (rechts) zu sehen. Die Karten beschreiben die Situation auf der 250 hPa Druckfläche, was in etwa der Flughöhe der Falcon entspricht. Der Flugweg der Falcon für beide Flüge an diesem Tag ist in allen Karten als schwarze Linie eingezeichnet. In den oberen beiden Grafiken sind die Windgeschwindigkeiten farblich markiert, zusätzlich ist die geopotentielle Höhe eingezeichnet. Darin ist zu sehen, dass die Falcon ein Gebiet mit hohen Windgeschwindigkeiten ($> 50 \text{ ms}^{-1}$) am Rand des Trops durchflogen hat. In einer vergleichbaren Situation hat ein stärkerer Jetstream am Rand eines Höhentrops einige Tage zuvor (19. September) dazu geführt, dass ein geplanter Flug aufgrund zu starker Turbulenzen nicht durchgeführt werden konnte. In den mittleren beiden Bildern ist die potentielle Vortizität (PV) auf 250 hPa zu sehen. An der dynamischen Tropopause bei 2 PVU beobachtet man einen scharfen Gradienten in der potentiellen Vortizität. In der Troposphäre hat die PV typische Werte zwischen 0 und 1 PVU. In der Stratosphäre steigen diese rasch an. Betrachtet man die Verhältnisse in 250 hPa, sieht man troposphärische Luftmassen im Bereich von Mitteleuropa und England. Nördlich anschließend weist die PV dagegen Werte von mehr als 5 PVU auf, was auf den stratosphärischen Ursprung der dortigen Luftmassen hindeutet.

Vergleicht man die Analysen um 6 UTC (links) mit denen um 12 UTC (rechts) sieht man zudem, wie sich die stratosphärische Luft mit dem Trog über die Zeit nach Osten bewegt. Betrachtet man den Flugweg, sieht man, dass der horizontale Übergang zwischen Troposphäre und Stratosphäre senkrecht durchflogen wurde. Die Flugmessung repräsentiert also direkt die räumlichen Gradienten der Übergangszone zwischen Troposphäre und Stratosphäre. Die untersten beiden Grafiken in Abbildung 4.13 zeigen schließlich die berechnete relative Feuchte auf der 250 hPa Fläche. In dem troposphärischen Bereich ist die relative Feuchte sehr variabel, die ausgedehnten grünen Bereiche deuten dabei auf übersättigte Gebiete mit einer großen Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Zirren hin. Auch in diesen Bildern lässt sich die Struktur des Trog wiedererkennen. In den stratosphärischen Luftmassen im Norden ist die relative Feuchte wie erwartet weit von der Sättigung entfernt, dieses Gebiet ist komplett weiß.

4.3.2 Vergleich der Messungen mit ECMWF Daten

Um die gemessenen Wasserdampfkonzentrationen (Abbildung 4.5) in die meteorologische Situation einordnen zu können, sind in den Abbildungen 4.14 und 4.15 Vergleiche der gemessenen Wasserdampfkonzentration mit Analysen des ECMWF Integrated Forecast Systems (IFS) vom 22. September gezeigt. Die Wasserdampfmessungen werden dabei zum einen mit der potentiellen Vortizität (Abbildung 4.14) und zum anderen mit der spezifischen Feuchte (Abbildung 4.15) aus den ECMWF Analysen verglichen. Um einen durchgängigen

Wasserdampfdatensatz für den Vergleich zu erhalten, wurden dabei die Messungen von Waran und AIMS-H₂O kombiniert. In den Bereichen in denen Daten von AIMS-H₂O vorliegen, wurden diese verwendet (Kreise). In den Auf- und Abstiegssequenzen gibt es keine Daten von AIMS-H₂O, hier wurden die Messungen vom Waran für den Vergleich verwendet (Quadrate). Für die gezeigten Profile wurden ECMWF Analysewerte für beide Flüge am 22. September entlang des Flugwegs interpoliert. Der Zeitpunkte der ECMWF Analyse ist für den ersten Flug 110922a 6 Uhr UTC, für den zweiten Flug 110922b spiegelt die Analyse die Situation um 12 Uhr UTC wieder. Die Fragestellungen, die mit diesem Vergleich adressiert werden können beziehen sich zum einen darauf, inwieweit Wasserdampf als stratosphärischer Tracer geeignet ist um die Dynamik einer solchen Intrusion nachvollziehen zu können. Zum anderen ist natürlich der direkte Vergleich von gemessener und im Modell berechneter Wasserdampfkonzentrationen interessant um zu beurteilen, ob das Modell in einer solchen dynamisch komplexen Situation die gemessenen Konzentrationen gut repräsentieren kann

In der Darstellung in Abbildung 4.14 wird der Verlauf der dynamischen Tropopause, ausgedrückt durch die potentielle Vortizität aus den ECMWF Analysen, mit dem gemessenen Gradient der Wasserdampfkonzentration verglichen. In der Abbildung ist ein Profil der potentiellen Vortizität aus der ECMWF Analyse entlang der jeweiligen Flugwege gezeigt. Auf der x-Achse ist die Uhrzeit in UTC am 22. September aufgetragen. In der oberen Abbildung entspricht das Profil in etwa einem Nord-Süd-Schnitt von OP nach Bergen, da die Falcon im ersten Flug fast direkt nach Norden geflogen ist. Man sieht deutlich die Intrusion von stratosphärischer Luft, die sehr weit nach unten reicht („gelbe Zunge“ um etwa 8:20 Uhr). Luftmassen mit PV > 2 PVU reichen bis auf etwa 500 hPa bzw. etwa 6 km Höhe hinunter. Der Flugweg schneidet den starken Jetstream, der als grüne Kontur in der Abbildung eingezeichnet ist. In dieser Abbildung sind außerdem die Konturlinien der potentiellen Temperatur, also die Isentropen, aus der ECMWF Analyse eingezeichnet (dünne schwarze Linien). Während die Isentropen in der stabil geschichteten Stratosphäre sehr dicht beieinander liegen, weiten sie sich bei Annäherung an die Intrusion deutlich auf. Die abwärts geneigten Isentropen deuten auf den bodenwärts gerichteten Transport der stratosphärischen Luft hin. Einige Isentropen kreuzen die Tropopause im Bereich der Intrusion auch horizontal. In einem solchen Fall können isentrope (also adiabatische) Transportprozesse zu einem Luftmassenaustausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre führen.

Die den ECMWF Daten überlagerten Wasserdampfmessungen sind mit einer zweiten Farbskala markiert, die farblichen Markierungen von PV und Wasserdampfkonzentration sind also unabhängig. Betrachtet man die der PV überlagerten Wasserdampfmessungen in der oberen Abbildung sieht man, dass Wasserdampfkonzentration zu Beginn des Fluges bei 250 hPa bei typischen troposphärischen Werten von etwa 80 ppmv liegt. Um etwa 8:15 Uhr sinkt die Konzentration relativ schnell um mehr als eine Größenordnung. Dieser scharfe Feuchtegradient fällt fast genau mit der Durchquerung der dynamischen Tropopause bei 2 PVU (also dem Übergang von orange zu gelb in der PV Karte) zusammen. Betrachtet man die niedrigen Wasserdampfkonzentrationen hier als Indikator für stratosphärische Luftmassen, kann man den scharfen Gradienten in der Wasserdampfkonzentration mit der chemischen Tropopause identifizieren. Man beobachtet hier also eine sehr gute Übereinstimmung zwischen modellierter dynamischer und gemessener chemischer Tropopause. Konsistent mit der Erwartung, dass die Feuchte weiter sinkt je tiefer man in die untere Stratosphäre eindringt, wurden die niedrigsten Wasserdampfkonzentrationen dort

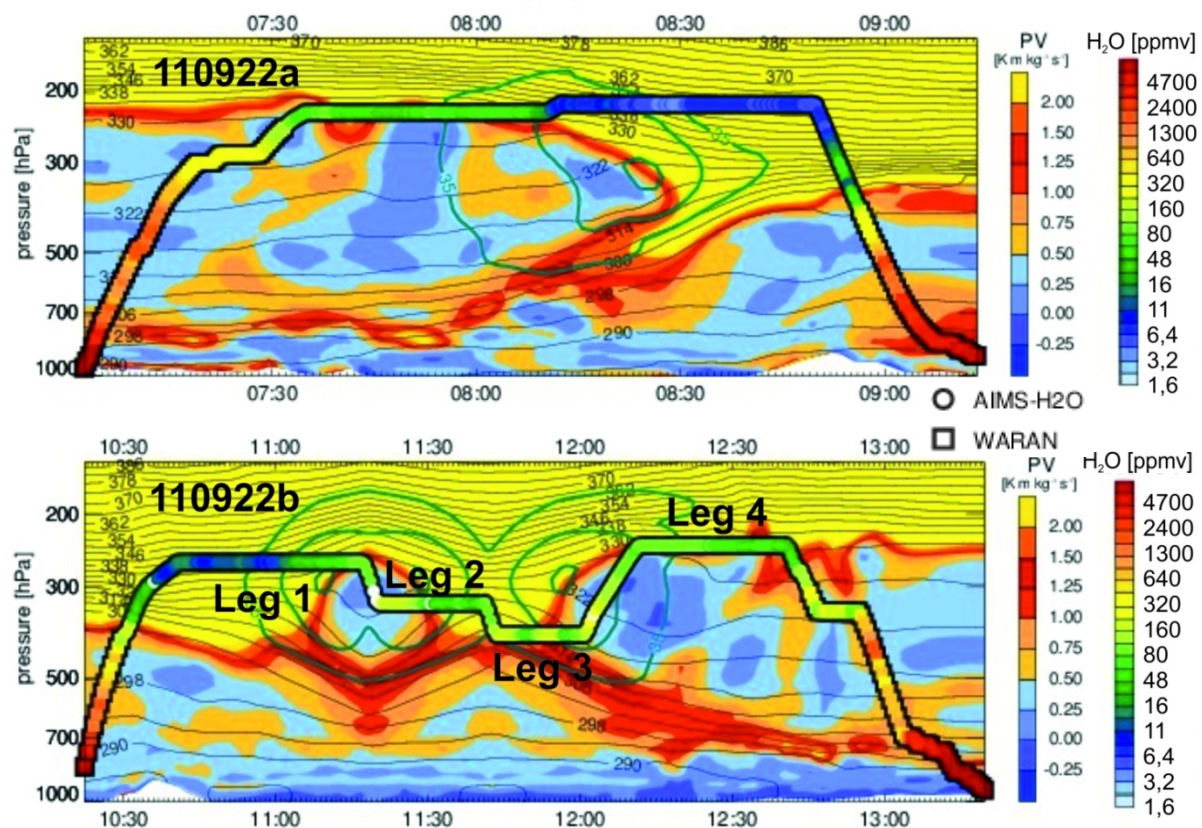


Abbildung 4.14: Vertikalschnitt der potentiellen Vortizität entlang des Flugwegs für die beiden Flüge 110922a (oben) und 110922b (unten). Die gelben Bereiche mit einer PV größer als 2 PVU markieren stratosphärische Luftmassen. Über die PV ist der Flugweg geplottet, wobei die Farbkodierung innerhalb des Flugwegs die gemessene Wasserdampfkonzentration zeigt. Quadratische Symbole stehen dabei für Daten vom Waran, Kreise für Messdaten von AIMS-H₂O. Die grünen Konturlinien beschreiben die Windgeschwindigkeit senkrecht zur Bildfläche und zeigen die Lage des Jetstreams an. Die schwarzen Konturlinien zeigen den Verlauf der potentiellen Temperatur. (von A. Schäfler)

gemessen, wo der vertikale Abstand des Flugzeugs zur dynamischen Tropopause am größten war (fast 4 km um etwa 8:30 Uhr). Im Abstieg ab 8:50 Uhr beobachtet man den scharfen Wasserdampfgradienten (Übergang von blau zu grün) schon deutlich vor dem Durchqueren der 2 PVU Fläche. Hier liegt die über den Wasserdampf bestimmte chemische Tropopause also etwas höher als die dynamische Tropopause aus den ECMWF Daten.

In der unteren Abbildung spiegelt das Profil die räumliche Ausdehnung der Intrusion nicht direkt wieder. Hier ist zu beachten, dass die Falcon die Intrusion auf verschiedenen Höhen (Legs 1, 2 und 3) mit wechselnder Flugrichtungen durchquert hat. Auf Leg 1 fliegt die Falcon Richtung Süden, auf Leg 2 zurück nach Norden und auf Leg 3 schließlich wieder Richtung Süden. Leg 4 ist der Transfer Richtung Süden zurück nach Oberpfaffenhofen. Auch in diesem Flug ist die gemessene Wasserdampfkonzentration mit der PV Struktur korreliert. In der Stratosphäre bei hohen PV-Werten beobachtet man geringe Feuchten, die umso kleiner werden, je größer die vertikale Distanz zur dynamischen Tropopause wird. Die stärksten Feuchtegradienten beobachtet man auch hier in den Bereichen, in denen die dynamische Tropopause gekreuzt wird. In Leg 3 sieht man in der Wasserdampfmessung zusätzlich eine Doppelstruktur auf einer räumlichen Skala von etwa 80 km, die in der PV Karte nicht zu sehen ist. Das deutet darauf hin, dass die räumliche Auflösung des Modells (etwa 25 km

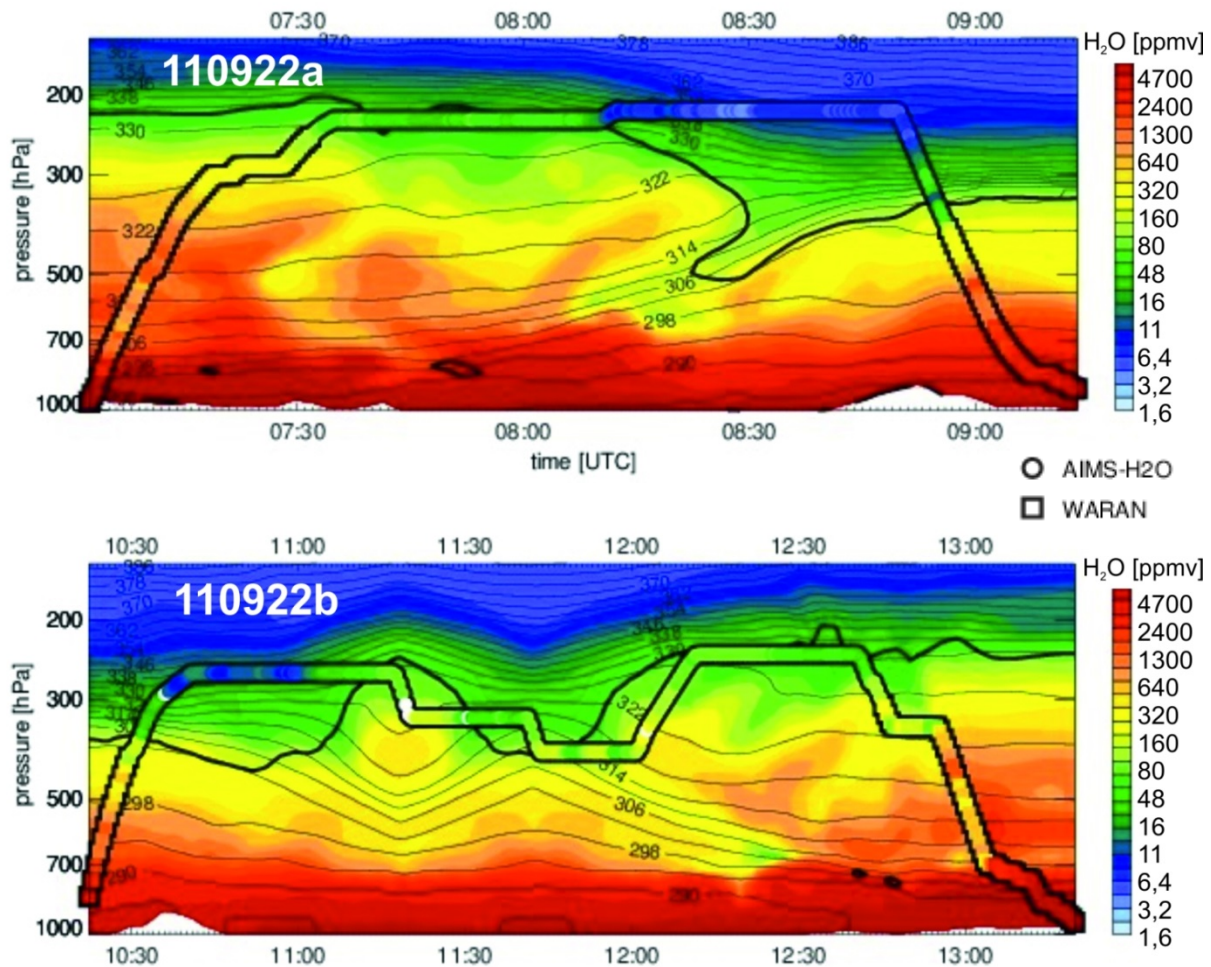


Abbildung 4.15: Vergleich der gemessenen Wasserdampfkonzentration mit den Feuchtedaten aus der ECMWF Analyse. Die Farbpalette ist hier für Messung und Modell identisch. Neben den Konturlinien der potentiellen Temperatur ist die dynamische Tropopause bei 2 PVU als dicker schwarzer Strich eingezeichnet. (von A. Schäfler)

horizontal und etwa 150 m vertikal) hier an ihre Grenzen stößt. Durch die hohen Windgeschwindigkeiten und die kleinskaligen dynamischen Prozesse ist die Struktur der Intrusion also komplexer als ihre Repräsentation in der ECMWF Analyse. In den Messungen beobachtet man aufgrund der hohen räumlichen Auflösung von etwa 50 m entlang des Flugwegs noch Variationen auf deutlich kleinerer räumlicher Skala.

In Abbildung 4.15 ist ein direkter Vergleich der gemessenen Wasserdampfkonzentrationen mit den Wasserdampfkonzentrationen aus der ECMWF Analyse zu sehen. Darin sind drei Punkte besonders auffällig, die hier herausgegriffen werden sollen. Der erste betrifft die sehr gute Übereinstimmung von Messung und Modell über den kompletten Bereich der Troposphäre. Insbesondere in der ersten Hälfte von Flug 110922a in Abbildung 4.15 stimmen sowohl die absoluten Werte als auch die Strukturen in der Wasserdampfkonzentration sehr gut überein. Die Übereinstimmung wird deutlich schlechter, wenn man den Bereich der stratosphärischen Luftmassen (Bereiche oberhalb der schwarzen 2 PVU Linie) betrachtet. Hier sind zwei wesentliche Diskrepanzen festzustellen. Zum einen sind die Absolutwerte der gemessenen Wasserdampfkonzentration im ersten Flug und auch zu Beginn von Flug 110922b deutlich geringer als die Modellwerte. Besonders bei dem ersten Flug ist der

Unterschied dabei so groß, dass er nicht allein durch einen räumlichen bzw. zeitlichen Versatz zwischen Modell und Messung erklärt werden kann. Zum anderen wird der scharfe Feuchtegradient an der dynamischen Tropopause durch das Modell nicht abgebildet. Hier reicht die räumliche Auflösung des Modells offenbar nicht aus um den tatsächlichen Feuchteverlauf zu reproduzieren. Die zweiteilige Feuchtestruktur, die in Leg 3 in der Messung beobachtet wird ist im Modell leicht nach links versetzt angedeutet. Auch diese Struktur ist aber zu kleinskalig, um vom Modell aufgelöst zu werden.

Ein genauerer Vergleich wäre möglich, wenn man die hier verwendeten Analysezeitpunkte, die teilweise bis zu 3 Stunden zeitlich von der Messung entfernt liegen, zeitlich interpoliert. Damit kann der Zeitversatz zwischen Vorhersage und Messung minimiert werden, was einen aussagekräftigeren Vergleich ermöglichen würde. Die Diskrepanzen zwischen Modell und Messung in der unteren Stratosphäre wird das allerdings sehr wahrscheinlich nicht beseitigen. Für diese Unterschiede wäre es interessant durch weitere Vergleiche herauszufinden, ob die hier beobachtete systematische Abweichung der Feuchte sich nur auf dieses Fallbeispiel beschränkt oder ein prinzipielles Merkmal der hier gezeigten ECMWF Analysen ist.

4.3.3 Skalierung der Kalibrationsfunktion über Waran

Im regulären Betrieb wird AIMS-H₂O im Flug durch Zugabe definierter Wasserdampfkonzentrationen aus dem Kalibrationsmodul kalibriert. Bei diesen beiden Flügen ist Kalibration im Flug allerdings aufgrund eines Wackelkontakts in der Temperaturregelung des Kalibrationsmoduls nicht verwertbar. Um die Messungen von AIMS-H₂O trotzdem mit einer möglichst geringen Unsicherheit auswerten zu können, wurden die nächstgelegenen Laborkalibrationen mit einem Vergleich von AIMS-H₂O und Waran im Flug kombiniert und damit die Kalibrationsfunktion für die Flugmessung bestimmt. Die Bodenkalkulationen vom 21. und 23. September sind auf der linken Seite in Abbildung 4.16 gezeigt. Verglichen mit anderen Bodenkalkulationen während CONCERT 2011, unterscheiden sich beide Kurven nur gering. Das Instrument und insbesondere die Ionenquelle waren also während dieses Zeitraums relativ stabil. Auf der rechten Seite in Abbildung 4.16 ist zusätzlich die vom Waran gemessene Wasserdampfkonzentration gegen die Zählrate des $H_3O^+(H_2O)_2$ -Ions während des Fluges 110922a eingezeichnet. Für diese Grafik wurden dabei nur Werte verwendet, bei denen der Probenfluss in das Massenspektrometer nicht mit synthetischer Luft verdünnt war. Neben dem Vergleich mit den Waranmessungen liegt für den Flug zusätzlich eine verlässliche Nullmessung vor, bei der synthetische Luft in das Instrument geleitet wurde. Der Nullpunkt der Kalibrationsfunktion ist also mit hoher Genauigkeit bekannt. Als Kalibrationsfunktion für die Auswertung der Flugdaten wurde eine Boltzmann-Funktion verwendet, die an die Waran Feuchtemessungen und die Nullmessung angepasst wurde (rote Linie in Abbildung 4.16 rechts). Der Messpunkt der Nullmessung wurde bei der Anpassung der Funktion deutlich höher gewichtet als die Messpunkte der Waranmessung. Die Parameter, die die grundsätzliche Form der Kurve bestimmen wurden so beibehalten, wie sie in den Bodenkalkulationen (links in Abbildung 4.16) bestimmt wurden. Im Endeffekt erhält man so eine Kalibrationsfunktion, bei der die Sensitivität des Instruments basierend auf dem Vergleich mit den Waranmessungen skaliert wurde. Die Unsicherheit der so bestimmten Kalibrationsfunktion ist durch die orangenen Funktionen in Abbildung 4.16

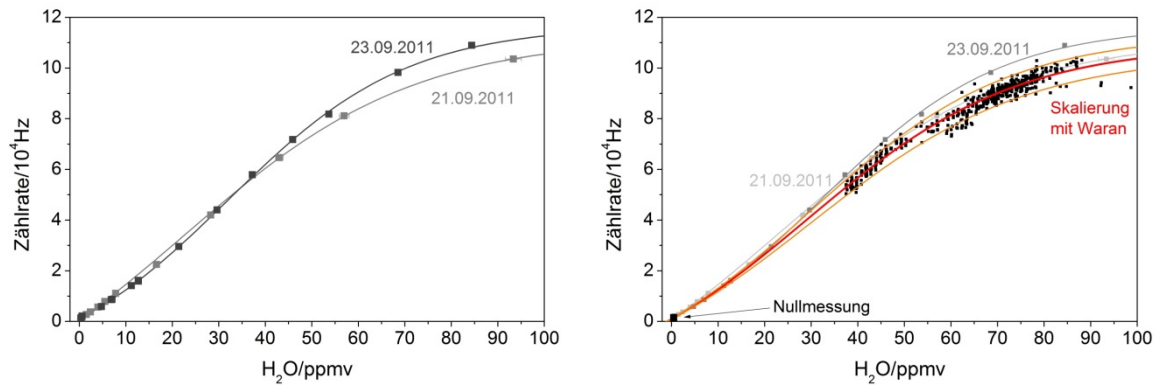


Abbildung 4.16: Links: Laborkalibrationen vom 21. und vom 23. September. Rechts: Mit den Waranmessungen skalierte Kalibrationsfunktion für den Flug 110922a (rot). Die orangen Funktionen stehen für die abgeschätzte Unsicherheit der Kalibrationsfunktion.

rechts repräsentiert. Sie ist maßgeblich durch die Streuung der Korrelation zwischen AIMS-H₂O und Waran bedingt.

Die nachträgliche Skalierung der Kalibrationsfunktion führt dazu, dass die Unsicherheit der gesamten Messung im Vergleich zu Flügen mit funktionierender inflight Kalibration erhöht ist. Ähnlich zu der Betrachtung in Abschnitt 4.2.2 ist in Abbildung 4.17 die relative Unsicherheit der Messung im Flug 110922a in Abhängigkeit der Wasserdampfkonzentration gezeigt. Die schwarzen Quadrate stehen dabei für die Gesamtunsicherheit der AIMS-H₂O Messung, die sich aus der systematischen Unsicherheit der Kalibrationsfunktion (grau) und der statistischen Unsicherheit (grün) zusammensetzt. Die verschiedenen Kurven kommen durch die unterschiedlichen Verdünnungsstufen zustande. Die Minima der Unsicherheit unterscheiden sich dabei nicht sehr deutlich von den Flügen mit funktionierender inflight Kalibration, in Richtung der Ränder der einzelnen Verdünnungsbereiche steigt die Unsicherheit hier aber deutlich stärker an. Für die Messung von stratosphärischer Luft mit typischen Wasserdampfkonzentrationen von weniger als 10 ppmv liegt die Unsicherheit der entstehen durch die unterschiedlichen Verdünnungsstufen. Der Verdünnungsfluss ist jeweils neben den Kurven zu sehen.

Die Unsicherheit steigt dabei mit sinkender Wasserdampfkonzentration. Insbesondere für die Messungen in stratosphärischer Luft erwartet man keine Variationen der Wasserdampfkonzentration auf kleinen räumlichen Skalen. Für diese Bereiche kann es also sinnvoll sein, den statistischen Einfluss der Unsicherheit durch geeignete Mittelung der Messdaten zu reduzieren. Besonders im Bereich sehr niedriger Feuchten kleiner 10 ppmv lässt sich die Unsicherheit der Messung so noch deutlich verringern, da hier die statistische Unsicherheit fast genauso groß wird wie die systematische. Mittelt man die Messung z. B. über 5 s Intervalle reduziert sich Unsicherheit der Messung für Feuchten von weniger als 10 ppmv bereits auf 6 bis 15%. Mit Hilfe der Skalierung der Kalibrationsfunktion über die Waranmessungen sind die stratosphärischen Wasserdampfkonzentrationen hier also trotz des Ausfalls der Kalibration im Flug sehr genau messbar.

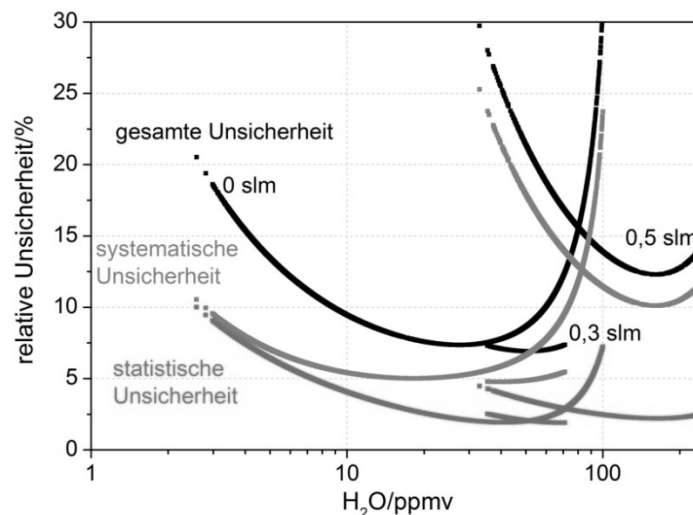


Abbildung 4.17: Relative Unsicherheit der Messung im Flug 110922a. Die gesamte Unsicherheit der Messung (schwarz) ist zusätzlich in systematische (grau) und statistische Unsicherheit (grün) aufgeteilt. Aufgrund der fehlenden inflight Kalibration sind die Unsicherheiten in diesem Flug insgesamt etwas größer als bei den anderen CONCERT 2011 Flügen. Die verschiedenen Kurven

4.4 Relative Feuchte in jungen Kondensstreifen und Zirren

Die zweite Fallstudie zu den Messungen von AIMS-H₂O während CONCERT 2011 behandelt die Messung der relativen Feuchte über Eis in jungen Kondensstreifen. Wie bereits in Abschnitt 2.4.4 diskutiert, wurde die relative Feuchte bei Messungen im Kondensstreifen in der Literatur bislang meist als Parameter der Umgebung behandelt. Da die relative Feuchte aber sowohl räumlich sehr variabel ist und zudem durch den Kondensstreifen direkt beeinflusst wird, wird der Parameter in dieser Studie detailliert untersucht, um das Verständnis des Feuchtegleichgewichts innerhalb von Kondensstreifen zu verbessern. Im Detail werden hier drei Messsequenzen in jungen Kondensstreifen betrachtet, die während der beiden Messflüge 110916b und 110924a aufgenommen wurden. In allen drei Fällen ist die Falcon etwa fünf bis 15 Minuten im Abgasstrahl eines direkt voraus fliegenden Verkehrsflugzeugs geflogen. Am 16. September waren das eine Boeing B777 und ein Airbus A321, am 24. September nochmals eine B777. Die Begrenzung der Betrachtung auf diese beiden Flüge kommt hauptsächlich dadurch zustande, dass zum einen nur bei ausgewählten Flügen junge Kondensstreifen vermessen wurden. Zum anderen ist für die Analyse ein umfangreicher Datensatz von Wasserdampf-, Partikel- und Stickoxidmessungen notwendig. Ein kompletter Datensatz steht dabei nur für diese beiden Flüge zur Verfügung. In dieser Studie wird insbesondere die hohe Messfrequenz von AIMS-H₂O genutzt, um möglichst belastbare statistische Aussagen zur Feuchteverteilung im Kondensstreifen und seiner direkten Umgebung zu erhalten.

4.4.1 Meteorologische Situation und Flugweg

Die Messflüge 110916b und 110924a fanden beide hauptsächlich über Deutschland statt. Die Flugwege sind in Abbildung 4.18 zu sehen, wobei die Flughöhe der Falcon farblich kodiert ist. Nach dem Start am Flughafen Brandenburg wurden während des zweiten Flugs am 16.

September (110916b) Kondensstreifen über dem Osten Deutschlands und dem Westen Polens vermessen, bevor die Falcon in OP landete. Der Flug am 24. September (110924a) startete in OP. Die Messungen im Kondensstreifen fanden hier hauptsächlich über Niedersachsen statt, die Landung war wieder in OP. Die Flugstrategie war so angelegt, dass die Falcon in

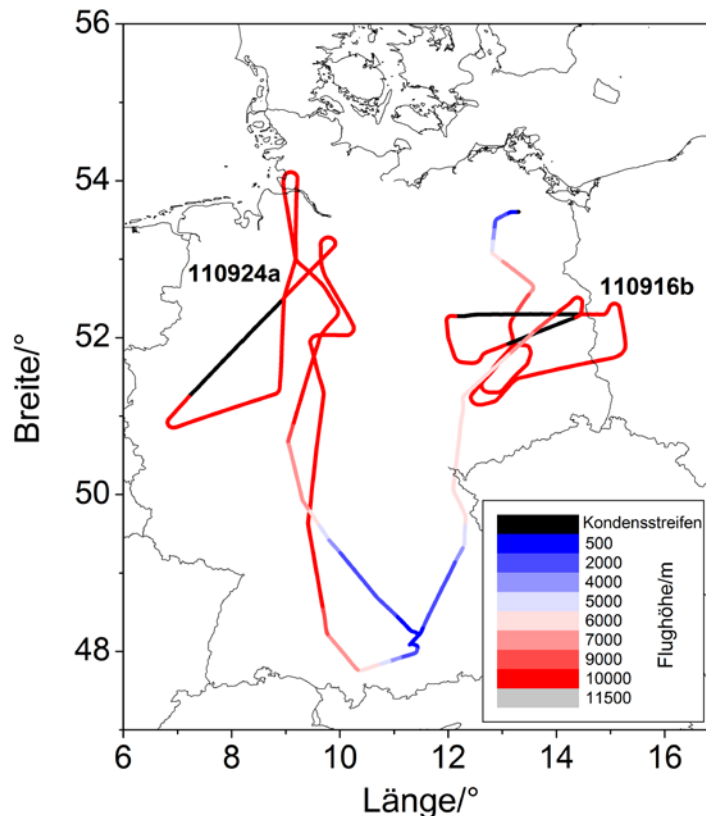


Abbildung 4.18: Flugwege für die beiden Flüge 110916b und 110924a. Die Farbkodierung entspricht der Flughöhe der Falcon. In beiden Flügen wurden über einen längeren Zeitraum Messungen in jungen Kondensstreifen durchgeführt, diese Sequenzen sind in der Grafik schwarz markiert.

Gebieten mit geeigneten meteorologischen Bedingungen für Kondensstreifenbildung geflogen ist und nach Genehmigung durch die Bodenkontrolle (Air Traffic Control, ATC) versuchte, in den möglichst jungen Abgasstrahl bzw. Kondensstreifen von vorbeifliegenden Verkehrsflugzeugen zu fliegen. Der minimale Abstand, den die Falcon dabei zum vorausfliegenden Flugzeug einhalten muss, beträgt 5 nautische Meilen. Typischerweise wird der Kondensstreifen von oben angefliegen um den sekundären Nachlauf des Verkehrsflugzeugs zu vermessen. Der primäre Nachlauf wurde von den Piloten der Falcon weitestgehend vermieden, da dort sehr starke Turbulenzen herrschen. Aufgrund der teilweise schlechten Sichtbarkeit des Kondensstreifens, insbesondere wenn er in natürliche Zirren eingebettet war, ist die Falcon aber auch kurzzeitig in den primären Nachlauf geflogen. Zur Abstimmung zwischen der Falcon und dem voraus fliegenden Flugzeug war ein Wissenschaftler bei der ATC vor Ort, der neben der Kommunikation mit der Falcon auch Daten wie aktuelle Schubeinstellung, Gewicht und Treibstoffverbrauch des Verkehrsflugzeugs abfragte.

Abbildung 4.19 zeigt ausgewählte meteorologische Parameter, die für die Planung der beiden Flüge (110916b links und 110924a rechts) berücksichtigt wurden. Die Parameter sind der Bedeckungsgrad mit hohen Wolken (oben), die relative Feuchte (RH_i, Mitte) und das

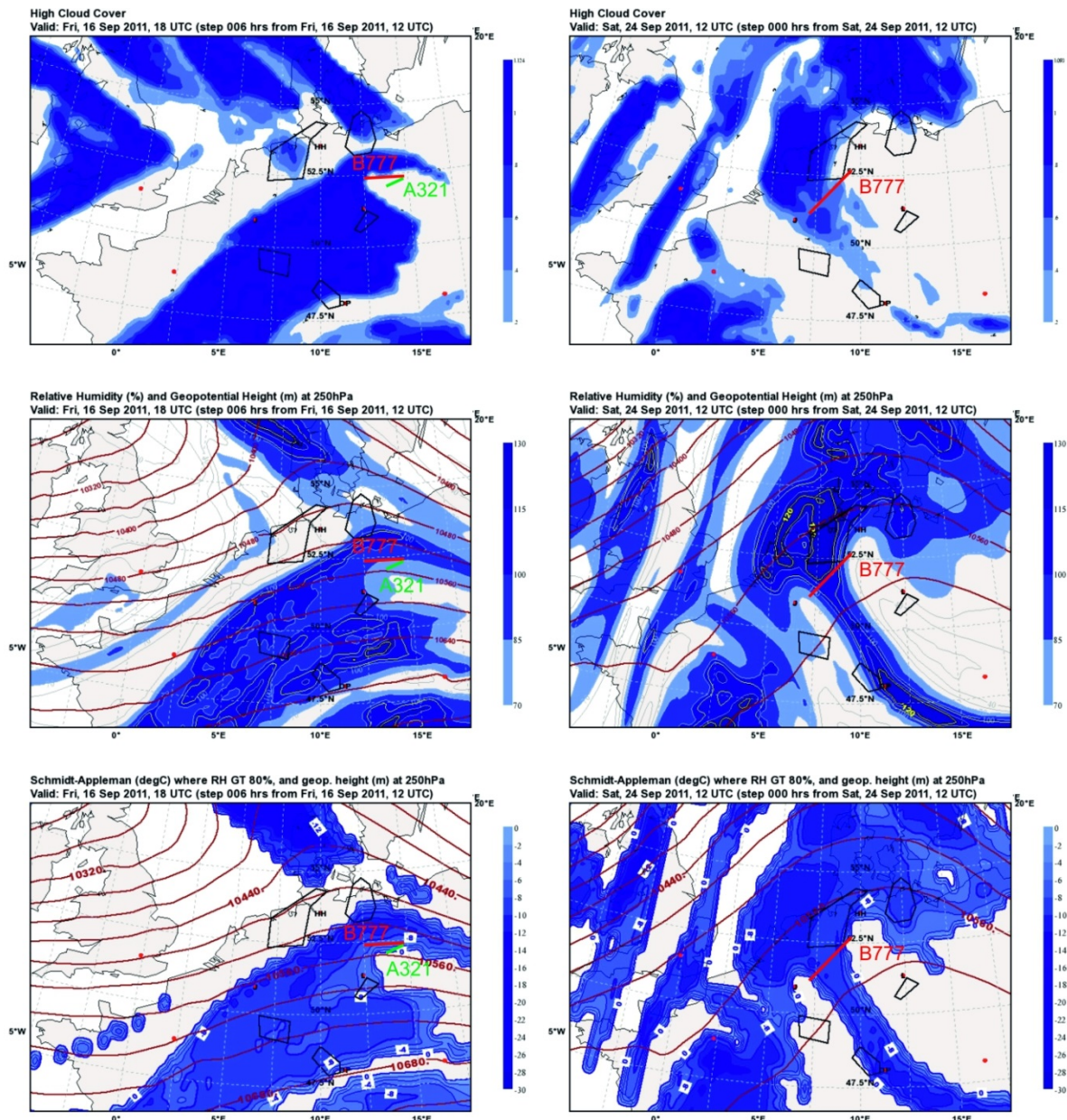


Abbildung 4.19: Überblick über die meteorologische Situation in Nordwesteuropa am 16. September (links) und am 24. September (rechts). In den oberen Grafiken ist der Bedeckungsgrad mit hohen Wolken zu sehen. In den mittleren Grafiken ist die relative Feuchte über Eis auf 250 hPa gezeigt. Die unteren Grafiken zeigen das Schmidt-Appleman Kriterium als Differenz zwischen tatsächlicher Temperatur und Schwelltemperatur für die Bildung von Kondensstreifen. Die Flugwege der drei Messsequenzen im Kondensstreifen sind grob in den Abbildungen eingezeichnet (rot und grün). (von A. Schäfler und A. Dörnbrack)

Schmidt-Appleman Kriterium (unten). RHi und das Schmidt-Appleman Kriterium sind beide für die 250 hPa Fläche gezeigt, was wieder in etwa der Flughöhe der Falcon entspricht. Das Schmidt-Appleman Kriterium ist hier in Form der Temperaturdifferenz zwischen tatsächlicher Temperatur und Schwelltemperatur zur Bildung von Kondensstreifen bei $RHi \geq 80\%$ angegeben. Das bedeutet, dass das Kriterium überall dort erfüllt ist, wo diese Differenz negative Werte annimmt. In den Gebieten können sich also potentiell Kondensstreifen bilden. Ist diese Voraussetzung erfüllt, bestimmt die relative Feuchte über Eis die weitere Entwicklung des Kondensstreifens. Bei Untersättigung verdampft der

Kondensstreifen innerhalb von wenigen Sekunden bis Minuten. Bei Übersättigung bezüglich Eis kann der Kondensstreifen persistent werden und die Eispartikel können durch Aufnahme von Wasser aus der Umgebung wachsen. Der Bedeckungsgrad mit hohen Wolken ist hauptsächlich für die Fragestellung relevant, ob die Kondensstreifen in natürliche Zirren eingebettet sind. Das ist für die Sichtbarkeit des Kondensstreifens vom Flugzeug aus von Bedeutung, da Kondensstreifen vor natürlichen Zirren im Hintergrund aus dem Cockpit kaum sichtbar und deshalb schwierig zu vermessen sind.

Betrachtet man die drei linken Grafiken in Abbildung 4.19 sieht man, dass Wolkenbedeckung, Übersättigung und Bereiche mit potentieller Kondensstreifenbildung um 18 Uhr UTC am 16. September sehr ähnliche Strukturen aufweisen. In allen drei Parametern sieht man eine großräumige Struktur quer von Südwesten nach Nordosten über Deutschland. Vergleicht man den Flugweg an diesem Tag mit der Lage dieser Strukturen, sieht man, dass die Falcon an der nordöstlichen Grenze dieser Struktur unterwegs war. Neben relativen Feuchten nahe der Sättigung und potentieller Kondensstreifenbildung war damit zusammenhängend auch die Wahrscheinlichkeit von auftretender Zirkusbewölkung in den durchflogenen Regionen sehr hoch. Betrachtet man die Lage der beiden Messsequenzen im jungen Kondensstreifen für diesen Flug, fällt auf, dass beide Sequenzen eng am Rand des übersättigten Gebietes liegen. Das Schmidt-Appleman Kriterium zeigt aber, dass sich noch Kondensstreifen bilden können. Nach dieser Vorhersage sollte das Messgebiet außerdem frei von natürlicher Zirkusbewölkung sein. Die Messungen haben also in tendenziell leicht untersättigten Gebieten am Rand einer ausgedehnten Schicht von Zirkusbewölkung stattgefunden.

Auch für den 24. September (rechte Seite in Abbildung 4.19) ähneln sich die Strukturen von Wolkenbedeckung, relativer Feuchte und Schmidt-Appleman Kriterium. Die Messsequenz im Kondensstreifen liegt hier fast perfekt in einem feuchten Filament, das sich von Nordwesten nach Südosten über Deutschland zieht. Die Bedingungen für Kondensstreifenbildung sind hier also erfüllt und die Eisübersättigung deutet auf langlebige Kondensstreifen in diesem Gebiet hin. Im Gegensatz zu dem Flug 110916b ist hier allerdings die Wahrscheinlichkeit relativ groß, dass der Kondensstreifen zumindest teilweise in natürliche Zirren eingebettet ist. Generell sind bei der Betrachtung dieser Vorhersagen neben der Unsicherheit der Vorhersage selbst zwei weitere Unsicherheitsfaktoren zu berücksichtigen. Zum einen beziehen sich die Vorhersagen immer nur auf einen bestimmten Zeitpunkt, die Zeitschritte sind entweder 3 oder 6 h. Hier wurde jeweils der Vorhersagezeitpunkt gewählt, die der tatsächlichen Flugzeit am nächsten liegt, die Abweichungen können aber bis zu 2 h betragen. Zum anderen ist hier nur eine feste Druckfläche (250 hPa) gezeigt. Der tatsächliche statische Druck in den drei Messsequenzen lag bei etwa 230 bis 240 hPa. Da die Falcon bei beiden Flügen hauptsächlich in Grenzbereichen von Übersättigung und Wolkenbedeckung geflogen ist, kann die tatsächliche Situation im Flug also unter Umständen etwas anders aussehen als man es von den Vorhersagen erwartet.

4.4.2 Messung von RH_i und Bestimmung der Unsicherheiten

In diesem Abschnitt wird erläutert, wie aus den Messungen der Wasserdampfkonzentration und der Temperatur die relative Feuchte und ihre Unsicherheit für die beiden Flüge 110916b

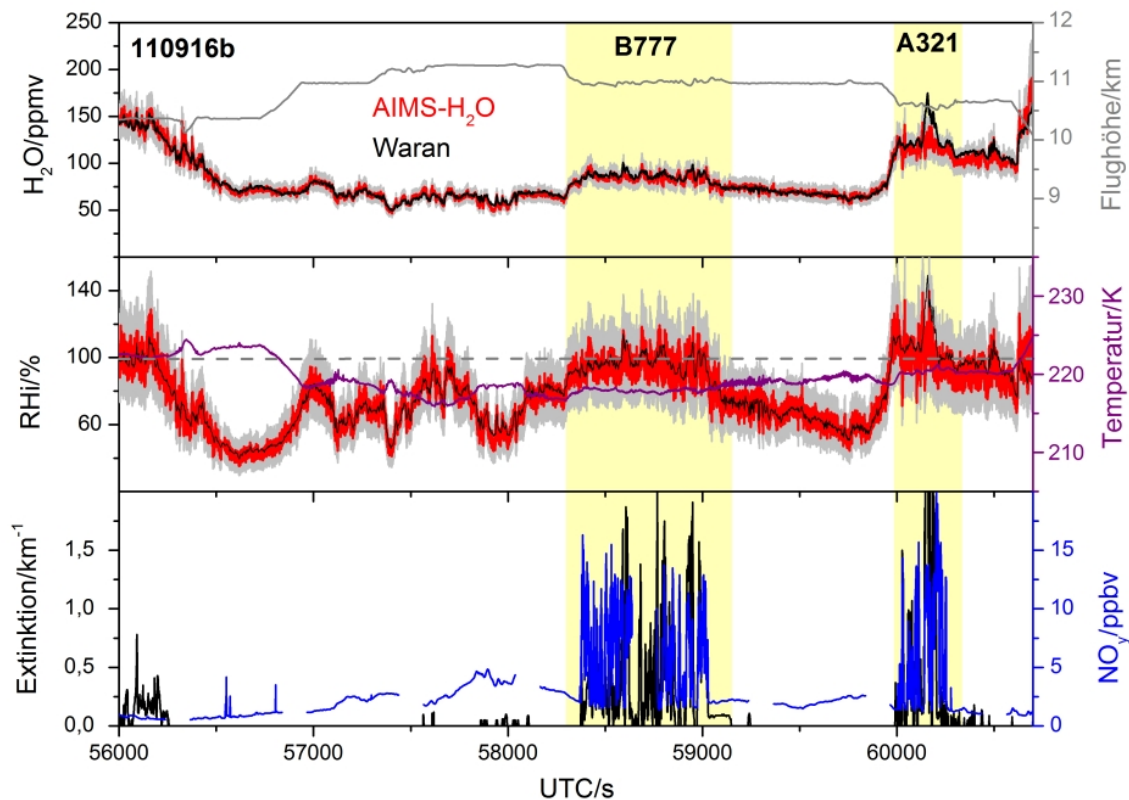


Abbildung 4.20: Ausschnitt aus dem zweiten Flug am 16. September. In der oberen Grafik ist die gemessene Wasserdampfkonzentration von AIMS-H₂O (rot) und Waran (schwarz) und die Flughöhe der Falcon (grau) eingezeichnet. In der Mitte ist die relative Feuchte über Eis (rot von AIMS-H₂O, schwarz vom Waran), die Temperaturmessung der Falcon (lila) und die Sättigung bezüglich Eis (grau gestrichelt) zu sehen. Die Unsicherheiten der Wasserdampfkonzentration und von RH_i sind für die AIMS-H₂O Messungen als hellgraue Fehlerbalken eingezeichnet. Unten ist die vom PN gemessene Extinktion (schwarz) und das NO_y Mischungsverhältnis (blau) gezeigt. Die zwei in hellgelb markierten Messsequenzen in jungen Kondensstreifen einer B777 und eines A321 sind durch einen starken Anstieg der Extinktion und NO_y-Konzentration gekennzeichnet.

(Abbildung 4.20) und 110924a (Abbildung 4.21) bestimmt wird. Die obere Grafik zeigt jeweils einen Ausschnitt der von AIMS-H₂O (rot) und Waran (schwarz) gemessenen Wasserdampfkonzentrationen, die bereits in Abbildung 4.4 für den gesamten Flug gezeigt sind. Der hier gezeigte Ausschnitt zeigt nur die Messungen in der oberen Troposphäre. Die Skala ist hier linear gewählt um die kleinen Feuchtevariationen in diesem Bereich besser sichtbar zu machen. Zusätzlich ist in der oberen Grafik die Flughöhe der Falcon eingezeichnet. Die drei Messsequenzen in jungen Kondensstreifen sind in beiden Abbildungen hellgrau hinterlegt. Hier ist zu sehen, dass sich die Falcon dem Kondensstreifen in allen drei Fällen von oben genähert hat.

Die relative Feuchte erhält man durch Kombination der Wasserdampfmessungen von AIMS-H₂O und Waran mit der Messung der statischen Temperatur und des statischen Drucks der Falcon-Basisinstrumentierung. Über den Wasserdampfpartialdruck und den Sättigungsdampfdruck lässt sich damit die relative Feuchte der atmosphärischen Luft berechnen (vgl. auch Abschnitt 2.1.2 und Abbildung 3.40). Die so bestimmten relativen Feuchten über Eis ($RH_i = p_{H_2O} / p_i$) sind jeweils in den mittleren Grafiken in den

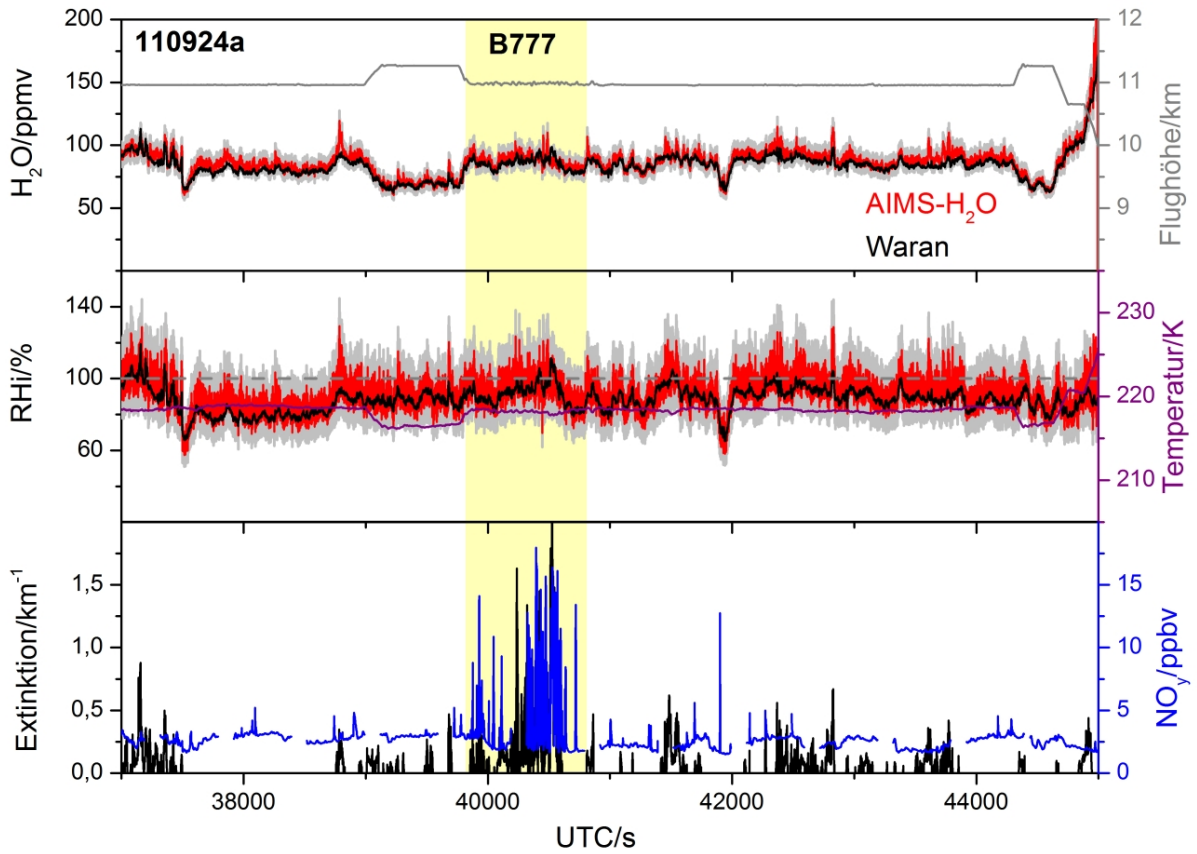


Abbildung 4.21: Ausschnitt aus dem Flug am 24. September. Analog zur vorigen Abbildung sind H₂O, RHi, Extinktionsmessung und NO_y Mischungsverhältnis zusammengefasst. Bei diesem Flug gibt es eine längere Messsequenz im Kondensstreifen einer B777, die wiederum durch stark erhöhte NO_y Werte und erhöhte Extinktion zu erkennen ist.

Abbildungen 4.20 und 4.21 gezeigt. Die aus den Messungen von AIMS-H₂O berechnete RHi ist wieder in rot gezeichnet, die Unsicherheit der RHi Messung des Massenspektrometers ist durch die grauen Fehlerbalken markiert. Zum Vergleich sind zusätzlich die RHi-Werte eingezeichnet, die aus der Waran-Feuchtemessung berechnet wurden (schwarz).

Die Unsicherheit der RHi Messung setzt sich aus verschiedenen Einflussfaktoren zusammen. Sie ergibt sich aus:

$$\Delta RHi = \Delta p_{H_2O} \cdot \frac{1}{p_i} + \Delta p_i \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_i^2} \quad (4.3)$$

Die Unsicherheit des Wasserdampfpartialdrucks Δp_{H_2O} setzt sich wiederum aus zwei Komponenten zusammen, nämlich der Unsicherheit der Wasserdampfkonzentration und der Unsicherheit in der Messung des statischen Drucks Δp_{stat} .

$$\Delta p_{H_2O} = \Delta H_2O \cdot p_{stat} + \Delta p_{stat} \cdot H_2O \quad (4.4)$$

Für die Unsicherheit der Messung des statischen Drucks wird für die Basisinstrumentierung der Falcon 0,5 hPa angegeben. Die Unsicherheit in der Wasserdampfmessung liefert (4.4) den deutlich größeren Beitrag zu Δp_{H_2O} . Für typische Unsicherheiten der Messung von AIMS-H₂O kommen etwa 95 % des Fehlers von p_{H_2O} aus der Unsicherheit der Wasserdampf-

messung und nur etwa 5 % aus der Unsicherheit der Druckmessung. Der relative Fehler von p_{H_2O} ist also nur unwesentlich größer als der relative Fehler der gemessenen Wasserdampfkonzentration. Betrachtet man den Einfluss der Unsicherheit der Temperaturmessung auf die relative Feuchte sieht die Situation dagegen anders aus.

Da der Sättigungsdampfdruck über Eis nur von der Temperatur der Atmosphäre abhängt (Abschnitt 2.1.2), ist für die Berechnung des zweiten Summanden in (4.3) entscheidend, wie sich die Unsicherheit der Temperaturmessung auf die Unsicherheit von p_i auswirkt. Für die auf der Falcon gemessene statische Temperatur wird eine Unsicherheit von 0,5 K angegeben. Über Fehlerfortpflanzung ergibt sich für die Unsicherheit von p_i

$$\Delta p_i = \Delta T \cdot \left| \frac{\partial p_i(T)}{\partial T} \right|. \quad (4.5)$$

Da die Unsicherheiten der Wasserdampfmessungen in den beiden hier betrachteten Flügen unterschiedlich sind, ist auch das Gewicht der Summanden in Gleichung (4.3) verschieden. Für den Flug 110916b setzt sich die Unsicherheit der relativen Feuchte grob zu 60% aus der Unsicherheit der Wasserdampfmessung, zu etwa 38% aus der Unsicherheit der Temperaturmessung und zu etwa 2% aus der Unsicherheit der Druckmessung zusammen. Für den Flug 110924a ist die Unsicherheit der Wasserdampfmessung geringer, dementsprechend fällt der Anteil der Temperaturunsicherheit höher aus. Hier verteilt sich die Unsicherheit zu etwa 41% auf Wasserdampf, 57% auf Temperatur und ebenfalls etwa 2% auf die Unsicherheit der Druckmessung. Die Unsicherheit der Wasserdampf- und der Temperaturmessung haben also jeweils einen ähnlich großen Einfluss auf die Unsicherheit der relativen Feuchte. Die Unsicherheit der Druckmessung spielt dagegen keine bedeutende Rolle.

Um die relative Feuchte in Kondensstreifen und deren Umgebung im Detail untersuchen zu können, werden neben Wasserdampf bzw. RH_i weitere Messungen benötigt um Kondensstreifen und Abgasstrahl zu identifizieren. Für die hier gezeigte Auswertung wurden dazu die Extinktionsmessung vom Polaren Nephelometer (PN) und die Messung der Stickoxidverbindungen (NO_y) verwendet (untere Grafiken in den Abbildungen 4.20 und 4.21). Die Extinktionsmessung wird dabei als Marker für Partikel genutzt. Da das PN nur Partikel detektieren kann, die größer als einige wenige μm sind, kann man annehmen, dass alle damit gemessenen Partikel in den hier betrachteten Situationen Eispartikel sind. Die Extinktion ist dabei nicht nur in Kondensstreifen, sondern auch in natürlichen Zirren erhöht. Deshalb wird für diese Studie zusätzlich die NO_y Messung als Markierung für den Abgasstrahl der verfolgten Flugzeuge verwendet. In den hellgelb markierten Kondensstreifensequenzen sieht man, dass die NO_y Werte dort teilweise erheblich (bis zu einem Faktor 10) erhöht sind und stark variieren. Dieser Verlauf ist charakteristisch für Messungen im Abgasstrahl und erlaubt schon auf den ersten Blick eine grobe Identifizierung der Kondensstreifensequenzen. Bei der NO_y Messung ist zu bemerken, dass Basislinie der NO_y Konzentration mit etwa 2 ppbv relativ hoch liegt. Die deutliche Erhöhung der Konzentration in den jungen Kondensstreifen ermöglicht aber dennoch eine eindeutige Identifikation dieser Sequenzen.

4.4.3 Klassifizierung von RHi im Kondensstreifen

Auch wenn sich die Messsequenzen in Kondensstreifen relativ einfach in den Zeitreihen in den Abbildungen 4.20 und 4.21 identifizieren lassen, ist für eine aussagekräftige Bewertung der relativen Feuchte im Kondensstreifen eine detailliertere Klassifizierung notwendig. Diese Klassifizierung soll unterscheiden, welche Messpunkte zum Kondensstreifen und welche zur Umgebung gehören. Die detaillierte Klassifizierung ist deshalb notwendig, weil die Falcon bei der Messung im Abgasstrahl eines Flugzeugs aufgrund der Turbulenzen diesen immer wieder verlässt und wieder hineinfliegt. Um Feuchtemessungen im Kondensstreifen und der Umgebung möglichst gut trennen zu können wurden die Messungen von Extinktion und NO_y zur Klassifikation der Wasserdampf-messungen kombiniert. Die Zuordnung zu den einzelnen Klassen ist in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Klassifikationsmatrix für die relative Feuchte über die Messung von Extinktion und NO_y.

	NO _y < 3 ppbv	NO _y > 3 ppbv
Extinktion = 0 km ⁻¹	clearsky	Abgasstrahl ohne Kondensstreifen
Extinktion > 0 km ⁻¹	natürlicher Zirrus	Kondensstreifen

Die Extinktionsmessung wird in dieser Klassifikation als Marker dafür verwendet, ob Eispartikel vorhanden sind oder nicht. Als Schwellwert wird hier eine Extinktion von 0 km⁻¹ angesetzt, d.h. sobald vom PN Partikel gemessen werden, werden die Daten entweder natürlichen Zirren oder Kondensstreifen zugeordnet. Als Schwellwert für die Frage ob sich die Falcon im Abgasstrahl des voraus fliegenden Flugzeugs befindet, wird hier ein NO_y Wert von 3 ppbv gesetzt. Dieser Wert orientiert sich im Wesentlichen an der NO_y Basislinie in der näheren Umgebung außerhalb der Kondensstreifen bei Werten von ca. 2 ppbv. Je nach Extinktion werden die Datenpunkte mit erhöhten NO_y Werten entweder dem Kondensstreifen oder einem reinen Abgasstrahl ohne Kondensstreifen zugeordnet. Natürlich erwartet man, dass auch im reinen Abgasstrahl zumindest Rußteilchen aus dem Flugzeugtriebwerk vorhanden sind. Deren Durchmesser liegt aber typischerweise eher in der Größenordnung von wenigen 10 nm (Petzold et al. 1999), sie sind deshalb mit dem PN nicht zu sehen. Von Crepel et al. (1997) wird als Schätzwert für die untere Grenze des Messbereichs des PN ein Partikeldurchmesser von 5 µm angegeben. Die Messungen während CONCERT 2008 zeigen jedoch, dass auch Partikel kleiner als 5 µm mit dem PN detektiert werden. Der Fall, bei dem das PN keine Partikel misst und auch NO_y nicht erhöht ist, wird im Folgenden als clearsky bezeichnet.

In Abbildung 4.22 sind die RHi Messungen von AIMS-H₂O zusammen mit Extinktion und NO_y für die drei Messsequenzen in den Kondensstreifen gezeigt. Die relative Feuchte ist dabei nach den Kriterien aus Tabelle 4.2 klassifiziert und entsprechend ihrer Klasse farblich markiert. Dabei sind die Daten von clearsky blau, natürliche Zirren grün, Kondensstreifen rot und reiner Abgasstrahl schwarz dargestellt. Die hellgrauen Werte konnten keiner Klasse zugeordnet werden. In der oberen und der unteren Grafik gibt es jeweils etwa in der Mitte der Sequenz einen Bereich in dem keine NO_y Daten vorliegen, da das Gerät in diesen Zeiträumen kalibriert wurde. Am Ende der Sequenz im oberen Bild sieht man einen Bereich, in dem die

Extinktion leicht erhöht ist, die relative Feuchte aber deutlich unterhalb der Sättigung liegt. In diesem Bereich ist die Falcon durch eine Aerosolschicht geflogen, die durch Verbrennung von Biomasse verursacht wurde. Es lässt sich nicht eindeutig sagen, ob die Falcon hier durch eine dünne, verdampfende Zirruswolke geflogen ist oder ob die leicht erhöhte Extinktion durch das Verbrennungsaerosol verursacht wurde.

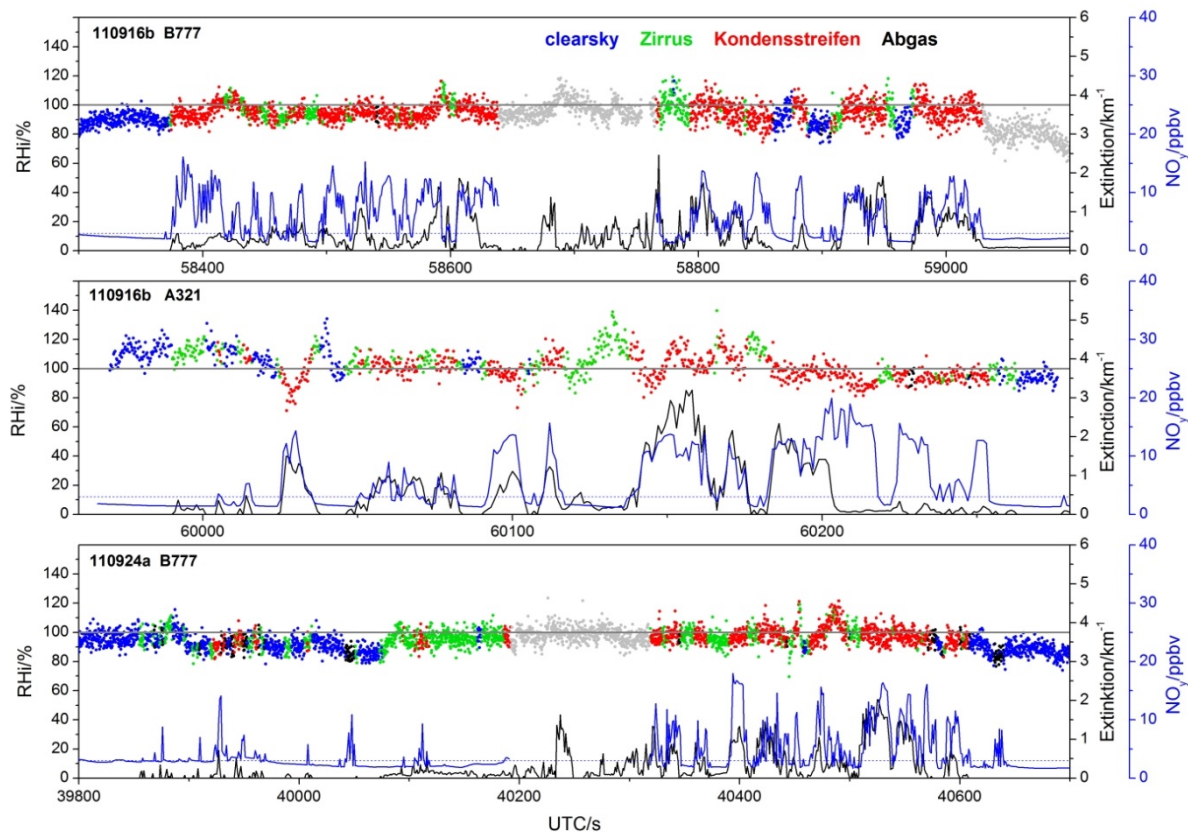


Abbildung 4.22: RHi aus AIMS-H₂O Daten (Punkte), Extinktion (schwarze Linie) und NO_y (blaue Linie) während der drei Kondensstreifensequenzen. Der NO_y Grenzwert zur Identifikation des Abgasstrahls ist als gestrichelte blaue Linie eingezeichnet. Anhand der Messung von Extinktion und NO_y sind die RHi Daten in clearsky (blau), Zirrus (grün), Kondensstreifen (rot) und reinen Abgasstrahl (schwarz) klassifiziert.

Die Aufteilung der Messdaten in vier Klassen ist eine Vereinfachung. Sie unterscheidet nicht zwischen verschiedenen dicken Zirren oder Kondensstreifen und berücksichtigt auch nicht die Absolutwerte der NO_y Konzentration im Kondensstreifen. Betrachtet man z.B. den Kondensstreifen des A321 (mittlere Grafik in Abbildung 4.22) sieht man, dass der Kondensstreifen in sich ebenfalls sehr inhomogen ist. Bei etwa 60150 s ist die Extinktion fast eine Größenordnung größer als 60 s später (bei 60210 s), wobei der etwas höhere NO_y Wert zum späteren Zeitpunkt nahelegt, dass sich die Falcon dort sogar näher am primären Nachlauf befand. Die niedrigere Extinktion bei 60210 s passt allerdings sehr gut mit einer leichten Untersättigung der Luft zusammen, möglicherweise verdampft der Kondensstreifen an dieser Stelle gerade wieder. Im Gegensatz dazu ist die Luft in der Sequenz davor (60150 s) leicht übersättigt, die Eisteilchen könnten sich in diesem Bereich also durch Aufnahme von Wasser aus der Umgebung noch im Wachstum befinden. Bei der folgenden Betrachtung, bei der die einzelnen Klassen über die komplette Messsequenz analysiert werden, ist also zu beachten, dass man auf räumlich kleinerer Skala eine zusätzliche Variabilität der Bedingungen beobachtet. Neben dieser Variabilität kann die Klassifikation auch durch die

unterschiedlichen Einlasspositionen für die einzelnen Instrumente beeinflusst werden. Die Einlässe für die Messung von Wasserdampf und NO_y befinden sich auf der Rumpfoberseite, die Extinktionsmessung findet unter dem Flügel statt. Es ist also nicht automatisch gewährleistet, dass alle drei Instrumente dieselben Bedingungen sehen. Betrachtet man allerdings die räumliche Auflösung der Messung (etwa 50 m für AIMS-H₂O) spielt der Abstand der Instrumente von etwa 5-8 m wahrscheinlich keine dominante Rolle.

4.4.4 Verteilung von RHi im Kondensstreifen

Um die Wechselwirkung zwischen Kondensstreifen und dem umgebenden Wasserdampf in der Gasphase zu untersuchen, benötigt man statistisch belastbare Daten zur Verteilung der relativen Feuchte innerhalb und außerhalb des Kondensstreifens. Die in Abbildung 4.23 gezeigten Häufigkeitsverteilungen der relativen Feuchte beinhalten deshalb in allen drei betrachteten Sequenzen den kompletten Zeitraum der in Abbildung 4.22 gezeigt ist. Damit verliert man zwar Informationen der kurzfristigeren Variabilität, erhält aber im Gegenzug eine ausreichend große Datenbasis für die weitere Analyse. Auf der linken Seite in Abbildung 4.23 sind die Häufigkeitsverteilungen der relativen Feuchte dargestellt, aufgeteilt in die im obigen Abschnitt beschriebenen Klassen. In den oberen beiden linken Grafiken sind die beiden Sequenzen vom 16. September gezeigt, die untere linke Grafik zeigt die Sequenz vom 24. September. Die Verteilung der relativen Feuchte lässt sich sehr gut mit Gaußfunktionen beschreiben, die Fitfunktionen sind jeweils als durchgehende Linie in der jeweiligen Klassifikationsfarbe über die Messdaten geplottet. Die charakteristischen Werte der Verteilungsfunktionen, der Mittelwert und die Halbwertsbreite, sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Während die relativen Feuchten in den Zeitreihen in Abbildung 4.22 noch relativ ähnlich aussehen, sieht man in der RHi Verteilung doch deutliche Unterschiede zwischen den drei Flugsequenzen. Um die jeweiligen Messsequenzen detaillierter bewerten zu können sind auf der rechten Seite in Abbildung 4.23 die Profile der gemessenen relativen Feuchte gezeigt (graue Punkte). Zusätzlich wurden die Mittelwerte der relativen Feuchte der einzelnen Klassen für Höhenintervalle von jeweils 20 m berechnet. Diese Mittelwerte sind als Quadrate in der gleichen Farbkodierung wie die Häufigkeitsverteilungen eingezeichnet. Die Profile erstrecken sich jeweils über eine Gesamthöhe von 300 m wobei die vertikale Ausdehnung der Messungen im Kondensstreifen selbst zwischen 60 und 120 m liegt.

Für die relative Feuchte innerhalb der Kondensstreifen erwartet man, dass sie relativ schnell Richtung 100% relaxiert (vgl. Abbildung 2.7 in Abschnitt 2.4.1). Als einfache Abschätzung der Relaxationszeit der relativen Feuchte im Kondensstreifen kann man annehmen, dass die Änderung Übersättigung $S = RHi/100\% - 1$ durch Kondensation von Wasserdampf auf vorhandenen Eispartikeln durch den Ausdruck

$$\frac{dS}{dt} = -\lambda S \quad (4.6)$$

beschrieben werden kann. Damit folgt für die Zeitentwicklung der Übersättigung

$$S = S_0 \cdot e^{-\lambda t}. \quad (4.7)$$

Die Zeitkonstante λ , mit der die Übersättigung abnimmt, ist vom Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft D , der Konzentration der Eispartikel N und dem mittleren Radius der Eiskristalle \bar{r} abhängig.

$$\lambda = 4\pi DN\bar{r} \quad (4.8)$$

Der Diffusionskoeffizient D (in cm²/s) hängt dabei vom Druck und der Temperatur ab und kann über die empirische Gleichung

$$D = 0,211 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,94} \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (4.9)$$

bestimmt werden, wobei $T_0 = 273,15$ K und $p_0 = 1013,25$ mbar ist (Hall und Pruppacher 1976). Die Zeit τ , in der die Übersättigung durch Kondensation auf den Faktor $1/e$ abnimmt, ergibt sich dann aus dem Kehrwert von λ . Für eine grobe Abschätzung von τ werden hier die Partikelmessungen der FSSP-300 während der Messung im Kondensstreifen des A321 am 16.09.2011 verwendet (mittlere Grafik in Abbildung 4.22). Die FSSP-Daten wurden dafür entsprechend der Klassifikation in Abschnitt 4.4.3 gefiltert. Mit diesem Instrument können nur Teilchen mit einem Radius größer als $0,2 \mu\text{m}$ gemessen werden. Die Anzahlkonzentration wird also wahrscheinlich eher unterschätzt, da kleine Teilchen im Kondensstreifen nicht berücksichtigt werden. Innerhalb des Kondensstreifens wurde eine mittlere Teilchenanzahlkonzentration von 117 cm^{-3} bei einem mittleren Radius von $0,5 \mu\text{m}$ gemessen. Beide Größen sind räumlich sehr variabel, die hier berechnete Relaxationszeit kann also auch innerhalb des Kondensstreifens sehr unterschiedliche Werte annehmen. Der hier abgeschätzte Wert kann deshalb nur eine Idee für die Größenordnung der Relaxationszeit liefern. Bei einem mittleren Druck von 242 mbar und einer mittleren Temperatur von 220 K ergibt sich für die gemittelte Relaxationszeit der Übersättigung

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \cong 23 \text{ s.} \quad (4.10)$$

Die Größenordnung dieses Werts stimmt gut mit den Rechnungen von Korolev und Mazin (2003) überein, auch wenn in der hier gezeigten Rechnung externe Antriebe wie z. B. die vertikale Geschwindigkeit der Luftmassen nicht berücksichtigt wurden. Während der drei Messsequenzen in jungen Kondensstreifen in Abbildung 4.22 flog die Falcon in einem Abstand von etwa 22 bis 28 km hinter den jeweiligen Flugzeugen. Bei einer Fluggeschwindigkeit von etwa 200 m/s bedeutet das, dass die gemessenen Kondensstreifen zwischen 110 und 140 s alt waren. Das Kondensstreifenalter liegt demnach etwa um den Faktor fünf über der typischen Relaxationszeit. Die relative Feuchte innerhalb des Kondensstreifens sollte zum Zeitpunkt der Messung also auf 100% relaxiert sein. Solange genügend Eispartikel vorhanden sind, wird sich die relative Feuchte auch in unterschättigter Umgebung durch Verdampfen der Eispartikel in Richtung Sättigung verschieben. Der Mechanismus des Verdampfens beruht allerdings auf dem Prinzip der Desorption von Wassermolekülen von der Eisoberfläche und ist damit anderer Natur als die hier abgeschätzte Diffusion von Wassermolekülen in der Gasphase mit anschließender Absorption auf den Eispartikeln. Die hier berechneten Relaxationszeiten der Übersättigung lassen sich also nicht direkt auf Fälle mit unterschättigter Umgebung übertragen. Das qualitative Verhalten, also die Verschiebung der relativen Feuchte in Richtung Sättigung ist aber auch im unterschättigten Fall zu erwarten.

Bei der Verfolgung der B777 am 16. September (Abbildung 4.23 oben) liegen die RHi Werte der clearsky Bereiche deutlich unterhalb der Sättigung, der Mittelwert beträgt 89%. Im Gegensatz dazu sind die Verteilungen von Messungen in Kondensstreifen und Zirren in Richtung höherer RHi Werte verschoben (Mittelwert jeweils 95%). Im reinen Abgasstrahl gibt es für diese Sequenz nicht genügend Datenpunkte für eine Auswertung der Verteilungs-

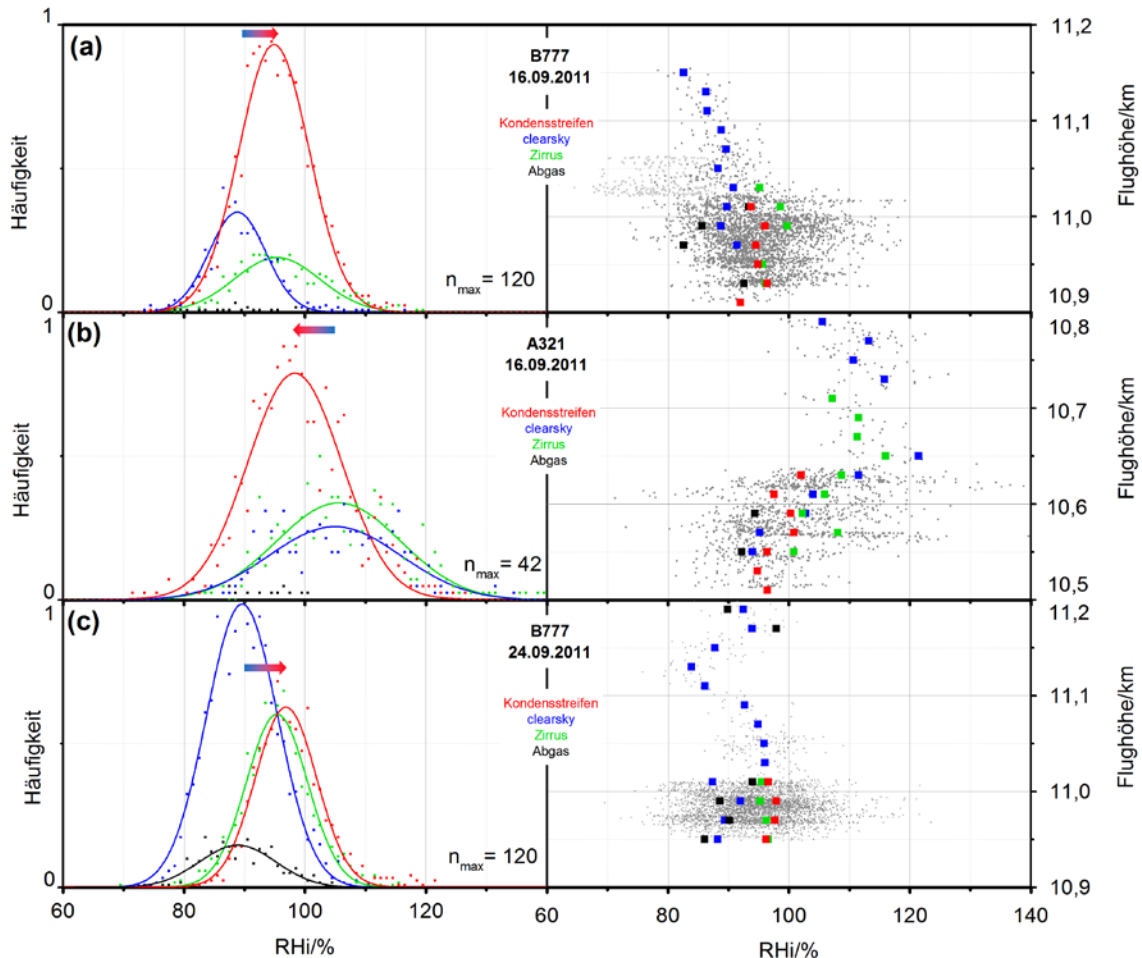


Abbildung 4.23: Links: Klassifizierte Häufigkeitsverteilung der relativen Feuchte für die drei Kondensstreifensequenzen. Rechts: Profil der relativen Feuchte. Die Größe eines Mittelungsintervalls ist 20 m. Unabhängig von den Umgebungsbedingungen ist die relative Feuchte im Kondensstreifen in allen drei Fällen in Richtung 100 % verschoben.

funktion. Die Halbwertsbreite der Verteilungen ist für alle drei Klassen ähnlich groß (11 bis 17%). Die clearsky Verteilung ist etwas schmaler als die beiden anderen, der Unterschied ist aber nicht signifikant. Betrachtet man das RHi Profil dieser Sequenz (rechts oben in Abbildung 4.23) sieht man, dass die Falcon durch untersättigte wolkenfreie Luft von oben in einen Mischbereich geflogen ist, in dem hauptsächlich Zirren und Kondensstreifen vermessen wurden. Die RHi Mittelwerte von Kondensstreifen und Zirren sind in dieser Region im Vergleich zu clearsky Werten auf den gleichen Höhen in Richtung Sättigung verschoben. Über den Höhenbereich von etwa 10,9 bis 11,0 km ist außerdem zu beobachten, dass die mittleren relativen Feuchten in den clearsky Gebieten von oben nach unten zunehmen. Würde man also nur Daten in dem Höhenbereich berücksichtigen, in dem auch der Kondensstreifen

beobachtet wird, wäre der Unterschied in der Lage der Häufigkeitsverteilungen geringer als die Verteilung auf der linken Seite suggeriert. Die wenigen Messpunkte bei denen die Falcon in einem reinen Abgasstrahl ohne Kondensstreifen geflogen ist, weisen wie erwartet die geringste relative Feuchte auf. Hier ist der Kondensstreifen entweder sehr schnell wieder verdampft oder hat sich gar nicht erst gebildet.

Für die Sequenz, bei der der A321 am 16. September verfolgt wurde (mittlere Grafiken in Abbildung 4.23), unterscheiden sich die Umgebungsbedingungen im Vergleich zur Messsequenz im Kondensstreifen der B777 deutlich. Hier liegen die Mittelwerte der RHi Verteilung sowohl für clearsky als auch für Zirren im leicht übersättigten Bereich bei etwa 105 %. Im Kondensstreifen ist die Verteilung in diesem Fall relativ zur Umgebung hin zu niedrigeren relativen Feuchten verschoben. Die Verschiebung findet hier genau wie im obigen Fall auch wieder in Richtung Sättigung statt obwohl der Ausgangspunkt im übersättigten Bereich liegt. Die Halbwertsbreiten der Verteilungen sind in diesem Fall mit teils mehr als 20% sehr groß. Besonders für clearsky und Zirren beobachtet man eine sehr große systematische Variation von RHi mit der Höhe. Betrachtet man das Profil dieser Sequenz genauer sieht man, dass die Falcon durch übersättigte clearsky und Zirrengebiete in den Bereich des Kondensstreifens abgestiegen ist. Auf Höhe des Kondensstreifens bei etwa 10,6 km findet man wieder eine Mischung aus Kondensstreifen, Zirrus und clearsky, wobei sich insbesondere die clearsky Werte hier von dem vorigen Fall unterscheiden. In den Höhenintervallen, in denen die Umgebung des Kondensstreifens übersättigt ist, ist die relative Feuchte im Kondensstreifen im Vergleich dazu niedriger. Hier scheint die hohe Anzahl an Partikeln im Kondensstreifen also dazu zu führen, dass die relative Feuchte der Umgebung durch Aufnahme von Wasserdampf aus der Gasphase abgebaut wird. Die wenigen Werte, die dem reinen Abgasstrahl zugeordnet werden haben auch in diesem Fall die geringste relative Feuchte. Mit Ausnahme von einem Höhenintervall bei 10,61 km beobachtet man auch hier, dass die relative Feuchte im Kondensstreifen in Richtung Sättigung relaxiert. Bei 10,61 km ist die Luft im Kondensstreifen leicht untersättigt (97,5%), wohingegen die Umgebung mit etwa 105% übersättigt ist. Bei konstant übersättigten Umgebungsbedingungen würde man hier auch im Kondensstreifen Werte leicht über 100% erwarten. Diese Beobachtung deutet also entweder auf Unsicherheiten in der Messung oder auf eine starke horizontale Variabilität der Umgebungsbedingungen hin.

Tabelle 4.3: Mittelwerte und Halbwertsbreiten der RHi Verteilungen für die drei betrachteten Flugsequenzen. Wenn keine Werte angegeben sind, reicht die Datenbasis nicht für die Anpassung einer Verteilungsfunktion aus.

	clearsky		Zirrus		Nur Abgasstrahl		Kondensstreifen	
	RHi/ %	FWHM/ %	RHi /%	FWHM /%	RHi /%	FWHM/ %	RHi /%	FWHM/ %
110916b B777	89	11	95	17	-	-	95	14
110916b A321	105	26	106	24	-	-	98	18
110924a B777	90	14	95	12	89	15	97	12

Die Messsequenz im Abgasstrahl der B777 am 24. September (unten in Abbildung 4.23) ähnelt von der Lage der Verteilungen der relativen Feuchte wieder eher der ersten Sequenz vom 16. September. Die Umgebungsbedingungen sind also sehr ähnlich. Die RHi Mittelwerte von clearsky und Abgasstrahl liegen bei 90%, innerhalb des Kondensstreifens ist die relative Feuchte konsistent mit den beiden anderen Fällen in Richtung Sättigung verschoben (Mittelwert bei 97%). Im Profil (rechts unten in Abbildung 4.23) ist sichtbar, dass die Falcon über einen relativ großen Höhenbereich in clearsky Bedingungen unterwegs war, der teilweise schon von Abgasfahnen ohne Kondensstreifen durchzogen war. Diese können möglicherweise aber auch von anderen Flugzeugen stammen. Im oberen Bereich ist außerdem eine Art Schichtstruktur zu erkennen, bei der die relative Feuchte nach unten hin zuerst abnimmt und dann wieder ansteigt. Ähnlich wie im Fall des A321 führt diese Schichtstruktur zu einer Verbreiterung der clearsky Häufigkeitsverteilung. Knapp über dem Höhenbereich, in dem der Kondensstreifen gemessen wurde, liegen die RHi Mittelwerte eher bei 95%, der Blick auf die gesamte Verteilung täuscht hier also etwas. Innerhalb des Höhenbereichs mit dem Kondensstreifen ist die Falcon zuerst durch einen dünnen leicht untersättigten Zirkus bei 96% RHi geflogen, bevor über längere Zeit innerhalb des Kondensstreifens gemessen wurde. Auch in dieser Sequenz ist die Messung im Kondensstreifen immer wieder durch kurze clearsky Gebiete oder Zirren unterbrochen. Im Profil ist deutlich zu sehen, dass die RHi Mittelwerte im Kondensstreifen in allen Höhenintervallen im Vergleich zu clearsky und Zirren in Richtung Sättigung verschoben sind. Auch hier führt der Kondensstreifen also zu einer Relaxation des Systems in Richtung des Gleichgewichts bei 100% RHi.

In allen drei Feuchteverteilungen im Kondensstreifen beobachtet man sowohl unter- als auch übersättigte Werte. Die Mittelwerte der Verteilungen liegen dabei sehr nahe an den erwarteten 100% wobei das Zentrum der Verteilungen jeweils leicht im untersättigten Bereich zu finden ist. Diese leichte systematische Untersättigung könnte auf einen möglichen Bias in der Messung von etwa 2-3% hindeuten. Die mögliche systematische Unterschätzung der Feuchte ist aber deutlich kleiner als die Unsicherheit der Messung selbst, die bei 12 bis 15% liegt. An dieser Stelle müsste also zuerst die Genauigkeit der Messung selbst verbessert werden um eine belastbare Aussage zu möglichen Bias-Effekten machen zu können.

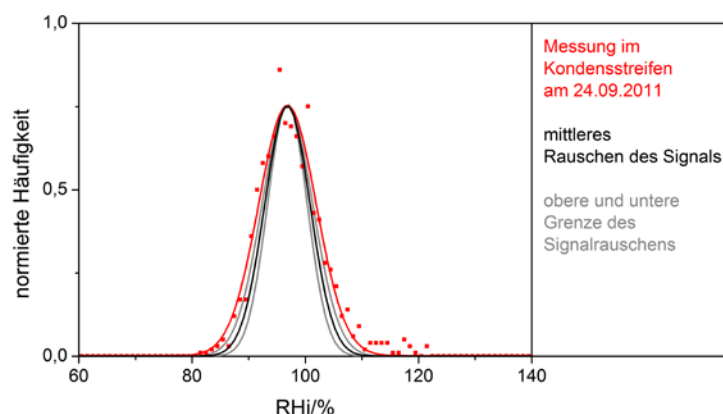


Abbildung 4.24: Häufigkeitsverteilung der relativen Feuchte innerhalb des Kondensstreifens für die Messung vom 24.09.2011 (rote Kurve identisch zur der in Abbildung 4.23 (c)). In schwarz ist die Verteilung gezeigt, die aus dem statistischen Rauschen des Messsignals ohne natürliche Variabilität zu erwarten ist. Die beiden grauen Verteilungen symbolisieren jeweils die untere und obere Grenze des Signalrauschens für die Messsequenz im Kondensstreifen.

Die Breite der Häufigkeitsverteilungen entsteht bei diesen Messungen durch eine Überlagerung von natürlicher Variabilität und dem instrumentenbedingten Rauschen des Messsignals. Bei sehr großer natürlicher Variabilität wie z. B. der Schichtstruktur im oberen Höhenbereich am 24. September lassen sich beide Einflussfaktoren im Profil relativ gut trennen. In Bereichen, in denen die natürlichen Änderungen kleiner und auf kürzeren Zeitskalen geschehen, ist diese Trennung schwieriger. Die Form der gemessenen Häufigkeitsverteilung entsteht durch eine Faltung der Verteilungsfunktion der natürlichen Variabilität mit der Funktion der gaußverteilten statistischen Variabilität des Messsignals. Um herauszufinden, welchen Anteil das Rauschen des Messsignals an der Breite der gemessenen Verteilungsfunktion hat, kann man das Signalrauschen während der Kalibration im Flug verwenden. Abhängig von der Zählrate ergeben sich dafür die in Abbildung 3.34 gezeigten Wurzelfunktionen, mit denen sich das statistische Rauschen des Wasserdampfsignals σ_{H_2O} für die Messung im Flug berechnen lässt. Das Rauschen des RHi Signals σ_{RHi} ergibt sich dann über gaußsche Fehlerfortpflanzung aus dem Rauschen des Wasserdampf- und des Temperatursignals. Das Ergebnis dieser Überlegung ist in Abbildung 4.24 beispielhaft für die RHi-Häufigkeitsverteilung innerhalb des Kondensstreifens am 24.09.2011 gezeigt. Die Messungen sowie die Fitfunktion an die Messungen sind analog zu Abbildung 4.23 in rot dargestellt. In schwarz ist die Verteilungsfunktion gezeigt, die man durch das instrumentell bedingte Rauschen des Messsignals erwartet. Da die Zählrate innerhalb der Messung im Kondensstreifen nicht konstant ist, variiert auch das Rauschen des Messsignals. In grau sind deshalb die obere und untere Grenze des Signalrauschens für die hier gezeigte Sequenz eingezeichnet.

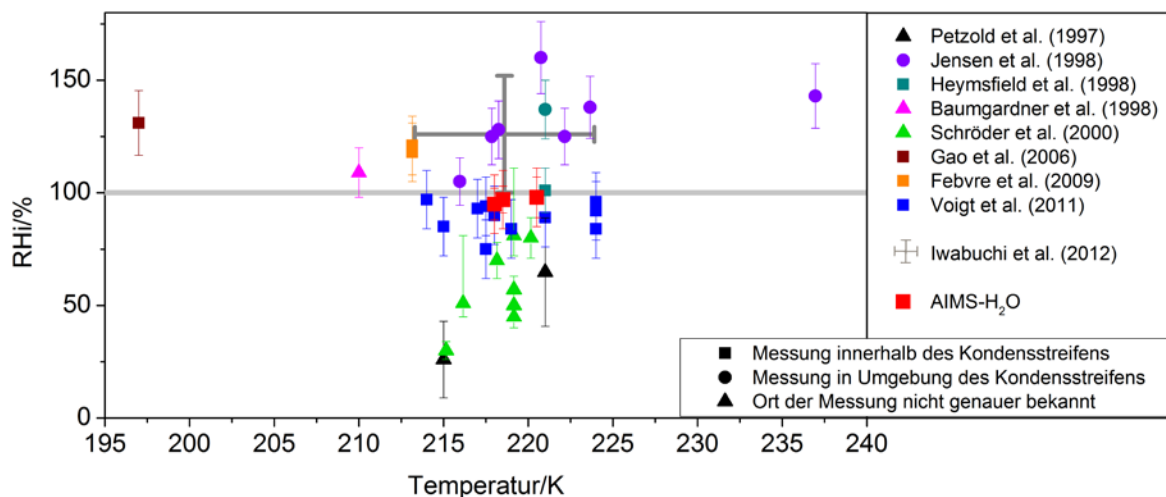


Abbildung 4.25: Einordnung der RHi-Messung von AIMS-H₂O bei CONCERT 2011 in die Sammlung der Literaturwerte aus Abbildung 2.13. Die kleinen Fehlerbalken stehen für die Halbwertsbreite der Feuchteverteilung im Kondensstreifen, die großen Fehlerbalken stellen die Unsicherheit der Messung dar.

Abbildung 4.24 zeigt, dass ein bedeutender Teil der Breite der RHi-Verteilung durch das Rauschen des Messsignals verursacht wird. Dennoch ist die gemessene Verteilung breiter als die des reinen Signalrauschens. Die natürliche Variabilität der relativen Feuchte innerhalb des Kondensstreifens ist in diesem Fall also größer als das Rauschen des Messsignals. Für eine genaue Untersuchung der Bedingungen im Kondensstreifen möchte man die natürliche Variabilität mit möglichst geringen Störungen vom Instrument betrachten. Wie schon in

Abschnitt 3.5.3 diskutiert, ist es deshalb für Studien dieser Art besonders wichtig, die Signalqualität des Instruments bei gleichzeitig hoher Zeitauflösung zu verbessern.

Ordnet man die Messungen von AIMS-H₂O während CONCERT 2011 in die Zusammenstellung der Literaturwerte (vgl. Abbildung 2.13) ein, liegen die hier gemessenen relativen Feuchten sehr nahe an den theoretisch erwarteten 100% (rote Quadrate in Abbildung 4.24). Die drei roten Punkte entsprechen den Mittelwerten der Feuchteverteilung innerhalb der drei gemessenen Kondensstreifen. Die kleineren Fehlerbalken markieren die Halbwertsbreite der Verteilung, die größeren Fehlerbalken stehen für die Gesamtunsicherheit der einzelnen Messpunkte. Die Halbwertsbreite ist in allen drei Fällen in etwa halb so groß wie die Unsicherheit der einzelnen Messpunkte. Die Lage der Feuchteverteilung bei fast genau 100% in allen drei Messungen im Kondensstreifen spricht für die Verlässlichkeit der Feuchtemessung von AIMS-H₂O und legt nahe, dass die Unsicherheit der Messung realistisch eingeschätzt wurde.

Die zentrale Erkenntnis dieser Studie ist der experimentelle Nachweis, dass die relative Feuchte im Kondensstreifen unabhängig von den Umgebungsbedingungen in Richtung Sättigung relativ zu Eis verschoben ist. Bei untersättigter Umgebung liegt RH_i im Kondensstreifen höher als in der Umgebung, bei übersättigter Umgebung entsprechend anders herum. Wie erwartet findet durch die große Anzahl an Eispartikeln im Kondensstreifen und der damit verbundenen großen Eisoberfläche also ein schneller Austausch von Wassermolekülen zwischen Gasphase und Eis statt, der die Wasserdampfkonzentration in Richtung des Gleichgewichts zwischen Eis und Gasphase relaxieren lässt. Im Rahmen zukünftiger Studien ist es z. B. interessant zu untersuchen, wie die Relaxation der relativen Feuchte im Kondensstreifen vom Alter des Kondensstreifens abhängt, um die Repräsentation von Kondensstreifen in Modellen zu verbessern.

5 Zusammenfassung

Der Kern dieser Arbeit beschreibt die Entwicklung und die Inbetriebnahme des Massenspektrometers AIMS-H₂O zur flugzeuggetragenen Messung von Wasserdampf in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (UTLS) und erste Flugzeugmessungen, die im Rahmen der CONCERT Kampagne 2011 durchgeführt werden konnten. Das besondere Augenmerk liegt dabei auf der genauen Messung niedriger Feuchten, bei denen in den bisherigen Messungen große Abweichungen zwischen den etablierten Instrumenten festgestellt wurden. Das Ziel beim Aufbau des Massenspektrometers als unabhängiges Messprinzip ist deshalb, die Wasserdampfkonzentrationen und deren Unsicherheiten in der UTLS besser bewerten zu können. In ausführlichen Laboruntersuchungen wurden dazu verschiedene Methoden zum Nachweis niedriger Wasserdampfkonzentrationen mit einem linearen Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt. In Anlehnung an die Arbeiten von Thornberry et al. (2013) wird für die Wasserdampfmessung im Flug ein Aufbau verwendet, bei dem die atmosphärische Luft direkt ionisiert wird.

Für AIMS-H₂O wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Gasentladungsenquelle entwickelt und für die Messung von Wasserdampf optimiert. Durch Anlegen einer Hochspannung an eine Goldnadel entsteht zwischen dieser Nadel und der Rohrwand eine Glimmentladung. In dieser Entladung werden Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle der durchgeleiteten Luft ionisiert. Dabei entstehen im Wesentlichen O_2^+ -Ionen, die mit den neutralen Wasserdampfmolekülen in der Luft reagieren und über mehrere Zwischenschritte zu H_3O^+ -Ionen mit einer unterschiedlichen Anzahl an angelagerten Wasserdampfmolekülen ($H_3O^+(H_2O)_n, n = 1..3$) reagieren. Die Ionen-Molekülreaktionen in der Ionenquelle sind dabei sehr ähnlich zu den natürlichen Reaktionen, die in der D-Region der Ionosphäre stattfinden. Die Reaktionen sind sehr sensitiv auf den Wasserdampfgehalt der ionisierten Luft. Deshalb eignen sich diese Ionen sehr gut zur Messung der atmosphärischen Wasserdampfkonzentration mit dem Massenspektrometer.

Zur Optimierung und Kalibration des Massenspektrometers werden in einem Laboraufbau definierte Wasserdampfkonzentrationen in einem Trägergas aus synthetischer Luft zugegeben. Dieses Kalibrationsgas wurde gleichzeitig mit einem MBW 373LX Taupunktspiegel vermessen, der im Labor als Referenzinstrument verwendet wurde. In den Laborversuchen hat sich herausgestellt, dass im Wesentlichen zwei Ionen sensitiv auf typische Wasserdampfkonzentrationen in der UTLS sind, nämlich $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$. Bei den gewählten Einstellungen des Massenspektrometers weist das $H_3O^+(H_2O)$ -Ion eine sehr hohe Sensitivität bei niedrigen Wasserdampfkonzentrationen bis etwa 15 ppmv auf. Dieses Ion eignet sich also besonders zur Messung niedriger Feuchten in der unteren Stratosphäre, in der die Wasserdampfkonzentrationen in der Regel unter 10 ppmv liegen. Der Sensitivitätsbereich von $H_3O^+(H_2O)_2$ als nächsthöheres Hydrat umfasst Feuchten von 1 bis etwa 90 ppmv. Dieses Ion eignet sich also für die Feuchtemessung in der oberen Troposphäre. Aufgrund des komplexen Reaktionsschemas, das zur Entstehung dieser Ionen führt, ist die Abhängigkeit der Zählrate von der Wasserdampfkonzentration nicht linear. Als Fitfunktion für die Kalibration wird hier pragmatisch eine Boltzmann-Funktion gewählt, die den Verlauf der Kalibrationspunkte sehr gut nachbildet.

Über diese Nachweismethode lassen sich mit AIMS-H₂O also sowohl bei niedrigen Feuchten in der unteren Stratosphäre als auch in der oberen Troposphäre genaue Wasserdampfmessungen durchführen. Für die Messung im Flug kann die atmosphärische Luft zusätzlich mit trockener synthetischer Luft verdünnt werden um den Messbereich in Richtung höherer Wasserdampfkonzentrationen zu erweitern. Der gesamte Messbereich von AIMS-H₂O umfasst dann Wasserdampfkonzentrationen von 0,5 bis 250 ppmv. Die zeitliche Auflösung der Messung beträgt dabei etwa 4 Hz in der Troposphäre und etwa 2,5 Hz in der unteren Stratosphäre. Um die hohen Anforderungen an die Genauigkeit der Messung zu erfüllen, wird AIMS-H₂O zusätzlich zur Kalibration im Labor auch im Flug kalibriert. Deshalb wurde ein Kalibrationsmodul aufgebaut, mit dem ein Kalibrationsgas mit definierten Wasserdampfkonzentrationen im Flug zugegeben werden kann. Das Kalibrationsmodul basiert auf der katalytischen Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf einer Platinoberfläche, bei der gasförmiger Wasserdampf entsteht. Bei Kenntnis der zugegebenen Wasserstoffkonzentration und der im Labor bestimmten Konversionseffizienz des Katalysators lässt sich damit ein Gemisch mit definierten Wasserdampfkonzentrationen in synthetischer Luft herstellen, mit dem AIMS-H₂O im Flug kalibriert werden kann.

Da die Genauigkeit der Messung die wesentliche Herausforderung bei der Wasserdampfmessung mit AIMS-H₂O ist, sind die Unsicherheiten der einzelnen an der Messung beteiligten Komponenten quantifiziert. Probleme mit der Langzeitstabilität des Instruments über mehrere Wochen und die fehlende Übertragbarkeit der Laborkalibration auf die Messung im Flug können durch die Kalibration im Flug eliminiert werden. Als großer potentieller Unsicherheitsfaktor bei der Wasserdampfmessung mit einem Vakuumsystem wie dem Massenspektrometer, wurde die Kontamination der Vakuumkammer mit Wasserdampf ausgemacht. Da die Pumpen im Flugzeug über Nacht abgeschaltet werden müssen, sammelt sich Wasser in der Vakuumkammer und verfälscht die Messung. Die Versuche haben gezeigt, dass das Instrument mindestens drei Stunden Vorlaufzeit benötigt, damit die Überschätzung der Wasserdampfkonzentration durch Kontamination auf akzeptable Werte unter 0,1 ppmv sinkt. Bei Versuchen zur Querempfindlichkeit der Wasserdampfmessung auf CO₂ wurde keine signifikante Beeinflussung der Messung festgestellt. Außerdem wurde festgestellt, dass die Messmethode sehr empfindlich auf Schwankungen des Drucks in der Ionenquelle ist. Die hohe Genauigkeit der verwendeten automatischen Druckregelung gewährleistet aber, dass die Unsicherheit der Zählrate durch Druckschwankungen in den meisten Fällen kleiner als 2 bis 3% bleibt. Die statistische Unsicherheit, die durch das Rauschen des Zählratensignals entsteht, liegt bei der vollen Zeitauflösung bei etwa 5% bis maximal 10% des Messsignals. Für eine Zeitauflösung von 1 s liegen diese Werte zwischen 2 und 5%. Insbesondere für die schnelle Wasserdampfmessung in Zirren und Kondensstreifen sollte dieser Wert für zukünftige Messungen weiter reduziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Instrument für den Betrieb auf dem DLR Forschungsflugzeug Falcon aufgebaut und die luftfahrttechnische Zulassung in Zusammenarbeit mit den Firmen Enviscope und Gomolzig durchgeführt. Den ersten Einsatz bei einer Messkampagne mit dem Flugzeug hatte AIMS-H₂O bei CONCERT 2011. Bei dieser Kampagne wurden Spurengas- und Partikelmessungen in Kondensstreifen und Zirren sowie in den Abgasfahnen der Vulkane Ätna und Stromboli durchgeführt. Das Massenspektrometer lieferte bei dieser Kampagne sehr genaue und zuverlässige Messungen der Wasserdampfkonzentration in Kondensstreifen und Zirren sowie bei zwei Flügen in

stratosphärischen Luftmassen. Die Unsicherheit der Messung von AIMS-H₂O ergibt sich dabei im Wesentlichen aus der Qualität der inflight Kalibration, dem Rauschen des Messsignals und der Verdünnung des Probengases. Für die Wasserdampfkonzentration liegt die so bestimmte Unsicherheit für den Großteil der Messung im Bereich zwischen 8 und 15%. Bei der Bestimmung der relativen Feuchte hat die Unsicherheit der Temperaturmessung einen zusätzlichen Einfluss auf die Genauigkeit von RH_i. Für die relevanten Messsequenzen in Kondensstreifen und Zirren ist die RH_i mit Unsicherheiten von etwa 11 bis 18% behaftet. Bei dieser Kampagne befanden sich neben AIMS-H₂O zwei weitere Instrumente zur Messung von Wasserdampf an Bord der Falcon, nämlich das Lyman- α Instrument der Falcon Basisinstrumentierung und der Waran. Soweit die Schnittmenge des Messbereichs es zulässt, wurden die Daten der verschiedenen Instrumente direkt miteinander verglichen. Der Vergleich zeigt, dass die Messungen innerhalb der Unsicherheiten konsistent sind. Die dennoch kurzzeitig beobachteten systematischen Abweichungen lassen sich physikalisch erklären. Zum einen beobachtet man einen Einlaufeffekt der UV Lampe des Lyman- α Instruments und zum anderen einen Partikeleffekt im Rosemount-Einlass des Warans wenn Eispartikel im Einlass verdampfen. Beide Effekte können zu einer kurzfristigen Überschätzung der Wasserdampfkonzentration bei Lyman- α bzw. Waran führen.

Neben dem allgemeinen Vergleich der Wasserdampfmessungen bei CONCERT 2011 wurden in dieser Arbeit zwei Fallstudien durchgeführt, bei denen die Wasserdampfmessung von AIMS-H₂O detailliert analysiert wurde. Die erste Fallstudie behandelt zwei Flüge in eine stratosphärischen Intrusion über Nordeuropa, bei der stratosphärische Luft bis auf Höhen von etwa 6 km hinuntertransportiert wurde. In dieser meteorologischen Situation gelangte sehr trockene stratosphärische Luft mit minimalen Wasserdampfkonzentrationen von etwa 3,5 ppmv in die Reichweite der Falcon. Dabei konnte gezeigt werden, dass AIMS-H₂O mit der genauen Messung niedriger Feuchten eine der wesentlichen Anforderungen erfüllt. Der Vergleich der Messung mit ECMWF Analysen hat gezeigt, dass die dynamische Situation im Modell im Rahmen der Modellauflösung gut wiedergegeben werden kann. In der unteren Stratosphäre und an der Tropopause zeigt das Modell aber teils deutlich höhere Feuchten als die Messung.

Die zweite Fallstudie befasst sich mit der Verteilung der relativen Feuchte über Eis in jungen Kondensstreifen und in deren direkter Umgebung. Zu diesem Zweck wurden die Messdaten der relativen Feuchte in drei längeren Messsequenzen in jungen Abgasfahnen von zwei B777 und einem A321 analysiert. Der Datensatz wurde dabei in Kondensstreifen und Umgebung (natürlicher Zirrus oder clearsky) klassifiziert um die Änderung der relativen Feuchte innerhalb des Kondensstreifens relativ zur Umgebung zu untersuchen. Die Kondensstreifen wurden in qualitativ unterschiedlichen Umgebungsbedingungen gemessen. In zwei Situationen war die Umgebung des Kondensstreifens relativ zu Eis leicht untersättigt, in einer Situation leicht übersättigt. Die Messungen legen außerdem nahe, dass die Kondensstreifen in dünne Zirren eingebettet waren. In allen drei Fällen ist die Verteilung der relativen Feuchte innerhalb des Kondensstreifens ausgehend von den Umgebungsbedingungen in Richtung Sättigung verschoben. Wie erwartet führt die hohe Anzahl an Eispartikeln im Kondensstreifen unabhängig von den Umgebungsbedingungen also zu einer schnellen Einstellung des Gleichgewichts zwischen Gasphase und Eis.

6 Ausblick

Zukünftig soll AIMS-H₂O bei weiteren Messkampagnen auf den beiden DLR Forschungsflugzeugen Falcon und HALO zum Einsatz kommen. Nach den ersten erfolgreichen Messungen von AIMS-H₂O auf der Falcon im Rahmen der Kampagne CONCERT 2011 gibt es bereits Ansätze zur Optimierung des Instruments. Damit soll die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Messung bei zukünftigen Einsätzen auf der Falcon und insbesondere auf dem neuen Forschungsflugzeug HALO verbessert werden. Wie schon in der Diskussion der Fehlerquellen von AIMS-H₂O angedeutet, sollte für zukünftige Messungen sowohl das Signal-zu-Rausch-Verhältnis als auch die Langzeitstabilität der Kalibration im Labor untersucht und verbessert werden. Eine Verbesserung der Signalqualität kann man dabei möglicherweise durch Änderung des Drucks in der Ionenquelle, andere Flussbedingungen oder veränderte Spannungseinstellungen an der Ionenquelle und dem Detektor erreichen. Falls sich herausstellen sollte, dass das Rauschen im Wesentlichen durch Fluktuationen in der Gasentladung verursacht wird, könnte auch ein zusätzlicher Entstörfilter in der Hochspannungsversorgung eine Verbesserung der Signalqualität bewirken. Auch ein Vergleich mit Messungen mit einer radioaktiven Ionenquelle lässt möglicherweise Rückschlüsse auf die Ursache des Signalausbaus zu. Für den Betrieb des Detektors wäre es interessant, ob die Verwendung von zwei Hochspannungsversorgungen mit negativer Polarität zu einer Verbesserung des Signals führt. Für zukünftige Messungen mit AIMS-H₂O, insbesondere in Zirren und Kondensstreifen, hat die Verbesserung der Signalqualität Priorität. Auch die bislang nicht zufriedenstellende Langzeitstabilität der Kalibration hat ihre wesentliche Ursache sehr wahrscheinlich in Instabilitäten in der Ionenquelle. Hier können Untersuchungen zu Alterungseffekten der Kathodennadel oder ein alternatives Design der Ionenquelle möglicherweise Verbesserungen bringen. Bezüglich der Querempfindlichkeit der Nachweismethode für Wasserdampf mit dem Massenspektrometer wurde im Rahmen dieser Arbeit nur für CO₂ experimentell gezeigt, dass keine sichtbare Beeinflussung der Messung vorliegt. Ausgehend von den Messungen von Thornberry et al. (2013) würde man auch für andere potentiell störende Spurenstoffe wie Ozon oder Methan keine signifikante Beeinflussung der Messung erwarten. Da sich die Ionenchemie bei AIMS-H₂O im Detail aber von der von Thornberry et al. (2013) verwendeten unterscheidet, sollte die Querempfindlichkeit auf diese Stoffe explizit im Labor untersucht werden. Falls notwendig, kann zukünftig ein Gasgemisch mit typischen atmosphärischen Konzentrationen von z. B. CO₂ und CH₄ statt reiner synthetischer Luft zur Kalibration des Instruments verwendet werden.

Der Aufbau von AIMS-H₂O für den Betrieb auf der HALO und die luftfahrttechnische Zulassung des Instruments wurden im Rahmen dieser Arbeit bereits durchgeführt. Die Veränderungen im Vergleich zum Aufbau für die Falcon sind in Anhang A4 dargestellt. Mit einer Reichweite von mehr als 8000 km und einer Gipfelhöhe von etwa 15,5 km lassen sich mit der HALO Bereiche der Atmosphäre vermessen, die mit der Falcon nicht erreichbar sind. Dieses Flugzeug erlaubt z. B. sowohl Messungen in der tropischen Tropopausenschicht sowie in der unteren Stratosphäre in mittleren Breiten. Im Gegensatz zur Falcon kann man mit HALO in mittleren Breiten Messungen deutlich oberhalb der Tropopause durchführen. Im Hinblick auf die Wasserdampfmessung lässt sich damit z. B. der großskalige Transport von Wasserdampf aus der tropischen Region in die Stratosphäre in mittleren Breiten und das stratosphärische Wasserdampfbudget untersuchen.

Im Rahmen der HALO Kampagne TACTS/EsmVAL, bei dem das Massenspektrometer AIMS hauptsächlich in der Konfiguration zur Messung von Spurengasen wie HCl und HNO₃ betrieben wurde, konnte bei einem Flug bereits die Messung von Wasserdampf mit AIMS-H₂O auf HALO getestet werden. Neben den Erfahrungen, die während CONCERT 2011 mit dem Instrumente auf der Falcon gemacht wurde, liefert dieser Test wichtige Anhaltspunkte für zukünftig notwendige Verbesserungen und Modifikationen des Instruments. Es wurde z.B. festgestellt, dass der Druckabfall in der verwendeten Einlasskonfiguration bei großen Flughöhen oberhalb von 14 km zu groß war, als dass der Druck in der Ionenquelle konstant bei 5,5 hPa gehalten werden konnte. Um dieses Problem bei zukünftigen Missionen zu vermeiden kann beispielsweise der Rohrdurchmesser der Einlassleitung vergrößert werden. Auch Änderungen des Drucks in der Ionenquelle und deren Design sind denkbare Möglichkeiten dieses Problem zu lösen. Insbesondere bei Messungen mit HALO, bei denen der Fokus stark auf der Messung stratosphärischer Luft liegt, kann eine Variation des Drucks in der Ionenquelle sinnvoll sein, da sich Messbereich und Sensitivität über diesen Parameter stark beeinflussen lassen. Ausgehend von den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen würde man den Druck in der Ionenquelle für Messungen in der Stratosphäre eher erhöhen, wobei man dabei sicherstellen muss, dass der Druck auch auf der maximalen Flughöhe von HALO konstant gehalten werden kann.

Das Modul zur inflight Kalibration von AIMS-H₂O hat sich während der Einsätze in Falcon und HALO bewährt und eine hohe Qualität der Messung sichergestellt. Aus diesem Grund wurde das Modul im Rahmen einer Masterarbeit weiterentwickelt und kann zukünftig als eigenständiges System zur Kalibration im Flug eingesetzt werden. Für zukünftige Missionen auf HALO und Falcon kann damit eine zentrale inflight Kalibration für Wasserdampf zur Verfügung gestellt werden.

Die wichtigen Entwicklungsmöglichkeiten von AIMS-H₂O beziehen sich alle im Wesentlichen auf die Verbesserung von Stabilität und Genauigkeit der Messung. Für die Messung der relativen Feuchte in Zirren und Kondensstreifen ist neben der Genauigkeit der Wasserdampfmessung auch die der Temperatur entscheidend, da ihr Beitrag zur Unsicherheit der relativen Feuchte ähnlich groß ist wie der der Wasserdampfkonzentration. Neben der Verbesserung der Genauigkeit der Wasserdampfmessung sollte also auch eine Verbesserung der Temperaturmessung weiter verfolgt werden.

Der nächste Einsatz von AIMS-H₂O ist im Rahmen der ML-CIRRUS Kampagne auf HALO im Frühjahr 2014 geplant. Diese Kampagne beschäftigt sich hauptsächlich mit der Bildung und Lebensdauer von natürlichen und durch Kondensstreifen induzierten Zirren. Im Vergleich zu CONCERT 2011 können auf HALO dabei eine deutlich größere Anzahl an Instrumenten mitgeführt werden, was z.B. direkte Messungen der Strahlungseigenschaften der Zirren und Lidarmessungen ermöglicht. Die Kombination der verschiedenen Techniken und die Synthese von Messung und Modellierung verspricht eine deutliche Verbesserung im Verständnis der Prozesse, die für die Klimawirkung von Zirren und Kondensstreifen verantwortlich sind.

AnhangA1: Skizze der Ionenquelle für AIMS-H₂O

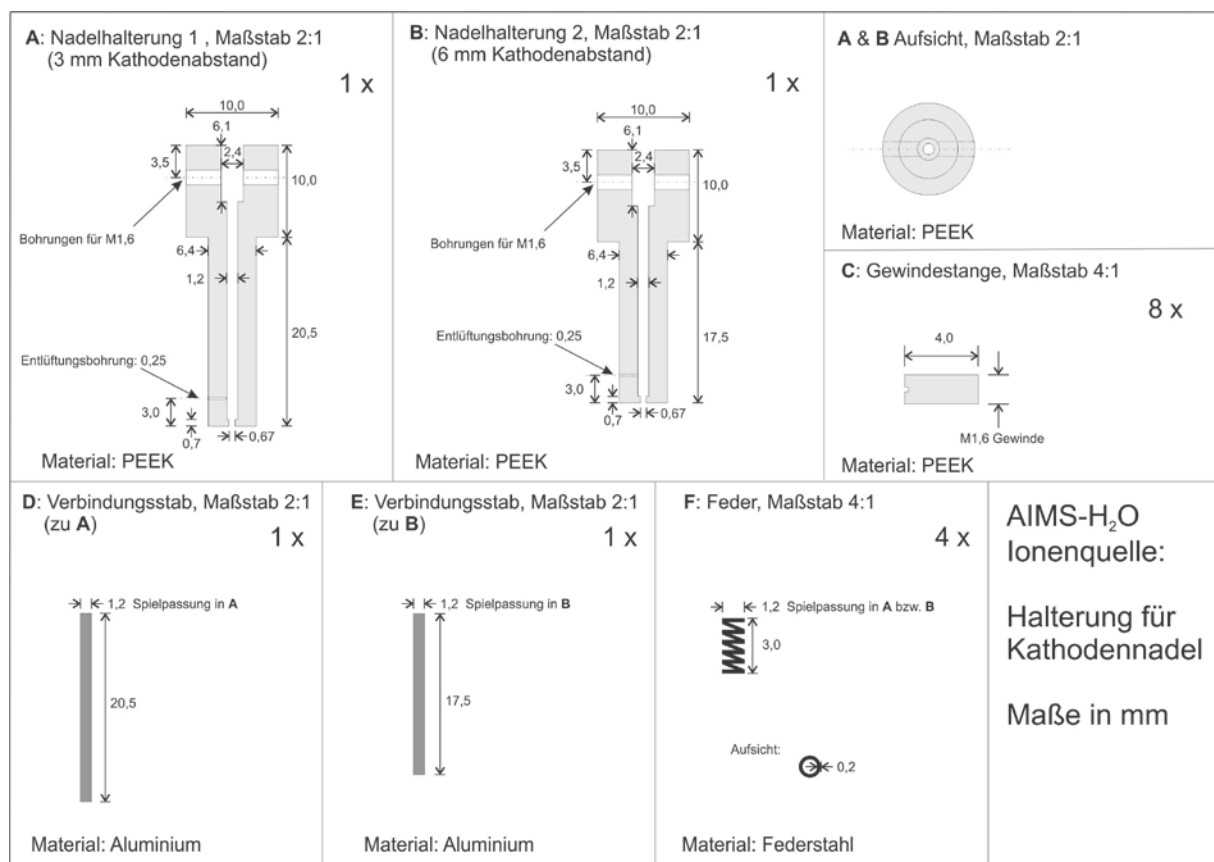
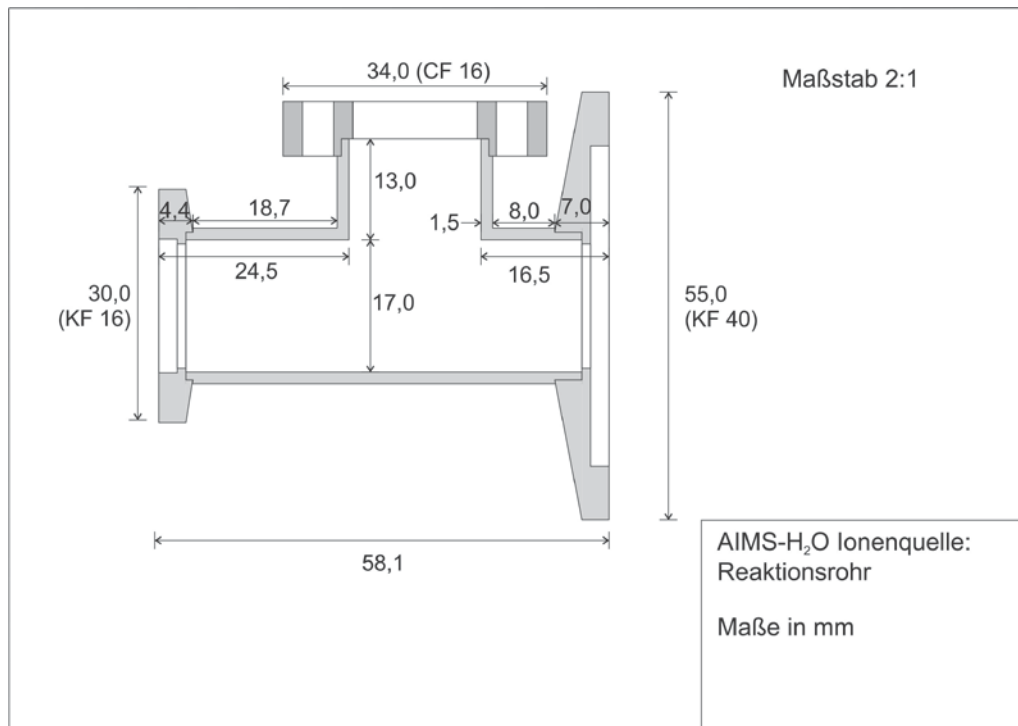


Abbildung A 1: Oben: Skizze des Strömungsrohrs der Ionenquelle von AIMS-H₂O. Der KF-40 Flansch wird mit dem Massenspektrometer verbunden, am CF-16 Flansch oben wird die Hochspannungsdurchführung angebracht. Unten: Skizze der Halterung der Kathodennadel und der Elemente für die elektrische Verbindung der Nadel mit der HV-Durchführung.

Anhang A2: Waran

Der Waran (Water Vapor Analyzer) ist ein Instrument zur flugzeuggetragenen Messung von Wasserdampf. Das Instrument besteht aus der Messzelle eines WVSS-II (Water Vapor Sensing System, SpectraSenors Inc.), die auf den Forschungsflugzeugen Falcon und HALO mit verschiedenen Einlasssystemen betrieben werden kann. Das komplette WVSS-II System besteht aus der Messzelle und einem spezifischen Einlasssystem und wurde für den Einsatz auf Verkehrsflugzeugen im Rahmen des AMDAR (Aircraft Meteorological Data Relay, <http://amdar.noaa.gov>) Netzwerks konzipiert. Weltweit steuern etwa 2800 Flugzeuge Daten zu AMDAR bei. Das Ziel bei der Integration des WVSS-II in diese Flugzeuge ist, neben klassischen Daten wie Druck, Temperatur und Windgeschwindigkeit einen umfangreichen Datensatz zur Wasserdampfkonzentration zu erhalten. Tests des Instruments beim Deutschen Wetterdienst haben bereits gezeigt, dass der WVSS-II bis in die obere Troposphäre sinnvolle Messdaten liefern kann (Hoff 2009).

Für den Betrieb auf der Falcon kann die Messzelle des WVSS-II mit zwei unterschiedlichen Einlasskonfigurationen betrieben werden. Die Kombination aus WVSS-II Messzelle und dem flugzeugspezifischen Einlasssystem auf der Falcon erhält die Bezeichnung Waran. Eine Möglichkeit ist, einen Rosemount-Einlass zu verwenden, wie er auf der rechten Seite in Abbildung A 2 zu sehen ist. In dieser Konfiguration wird die Messzelle passiv durchströmt. Der Staudruck im Einlass sorgt im Flug für den Luftaustausch in der Zelle. Durch den senkrechten Abgriff der Einlassleitung werden Partikel im Einlass größtenteils abgeschieden. Diese Einlasskonfiguration hat den Vorteil, dass keine externe Pumpe benötigt wird, allerdings kann die Messung, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, bei Messung in Wolken verfälscht werden. In der zweiten Konfiguration wird der Waran mit einem rückwärts gerichteten Einlass betrieben. Der Fluss durch die Messzelle wird dann durch eine externe Pumpe und eine kritische Düse gesteuert. In dieser Konfiguration muss man zwar das zusätzliche Gewicht der Pumpe in Kauf nehmen, man kann dadurch aber Partikeleffekte im Einlass vermeiden.

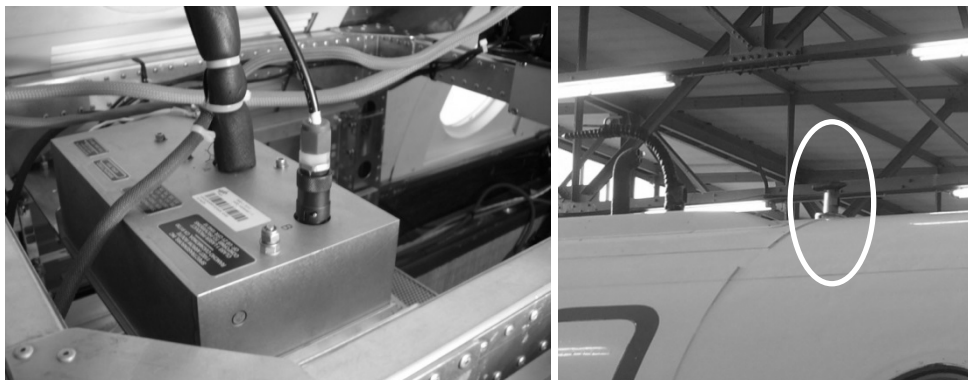


Abbildung A 2: Links: Waran Messzelle mit beheizter Einlassleitung, integriert in ein Falcon Rack. Rechts: Rosemount-Einlass (eingekreist), mit dem der Waran u. a. während CONCERT 2011 betrieben wurde.

Die Messzelle mit der zugehörigen Elektronik ist auf der linken Seite in Abbildung A 2 zu sehen. Das Instrument ist ein Tunable Diode Laser (TDL) mit einer geschlossenen Messzelle, durch die die atmosphärische Luft strömt. In der Zelle wird eine Laserdiode über die

Absorptionslinie von Wasserdampf bei $1,37\mu\text{m}$ gestimmt. Über die Absorption des Laserlichts in der Zelle kann dann die Wasserdampfkonzentration der Luft berechnet werden. Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der Messung der direkten Absorption allerdings relativ schlecht ist (links in Abbildung A 3) wird bei der Wasserdampfmessung mit diesem Instrument die sogenannte $2f$ -Methode verwendet. Bei dieser Methode wird die Frequenz des Laserstrahls zusätzlich mit einer Frequenz f sinusförmig mit kleiner Amplitude moduliert. Diese Frequenzmodulation findet zusätzlich zu dem sägezahnförmigen Stimmen des Lasers über die Absorptionslinie statt. Die gemessene Intensität des absorbierten Laserlichts wird dann mit der Frequenz $2f$ demoduliert (May und Webster 1993). Damit erhält man das zweite harmonische Spektrum, dessen Signal-zu-Rausch Verhältnis im Vergleich zur direkten Messung der Absorption um etwa den Faktor 50 erhöht ist (rechts in Abbildung A 3).

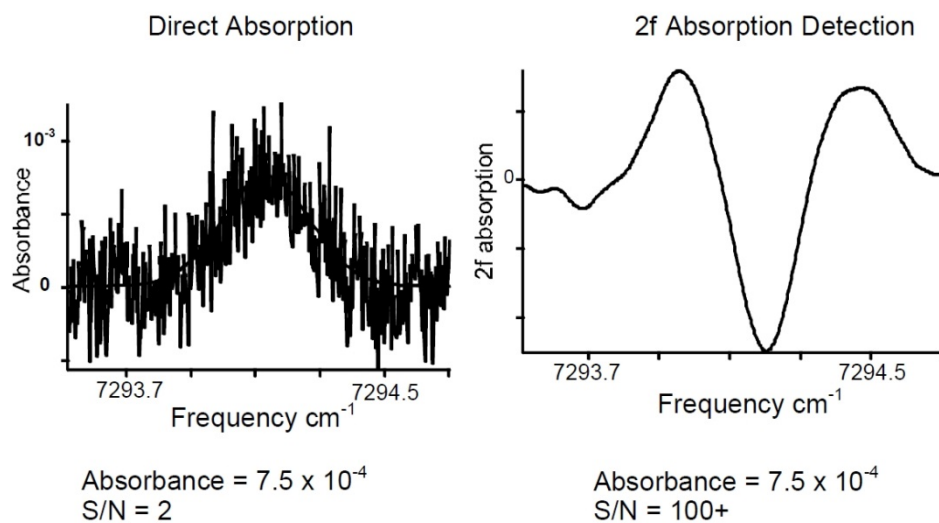


Abbildung A 3: Absorptionsspektrum des Waran bei direkter Absorption (links) und bei Nutzung der $2f$ -Modulationstechnik (rechts). Bei der $2f$ -Technik ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis um einen Faktor 50 größer. (Fleming und May 2004)

Der vom Hersteller angegebene Messbereich des Instruments liegt zwischen 60 und 40000 ppmv. Für die Genauigkeit der Messung wird dabei ± 50 ppmv bzw. $\pm 5\%$ angegeben, wobei jeweils der größere Wert gilt. Die Ausgabefrequenz der Messdaten beträgt etwa 0,4 Hz. Die angegebene Unsicherheit ist insbesondere für Messungen in der oberen Troposphäre, in der die Konzentrationen im Bereich von etwa 100 ppmv liegen, sehr groß. Aus diesem Grund wurde das Instrument vor dem Einsatz im Flugzeug ausführlich im Labor getestet mit dem Ziel, die Unsicherheiten der Messung weiter einzuschränken. Einer dieser Tests fand im Rahmen der HALO-06 Kampagne an der Klimakammer AIDA in Karlsruhe statt. Bei diesen Messungen wurde Luft mit sehr unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen zwischen 0,5 und 10000 ppmv aus der Klimakammer extrahiert und gleichzeitig mit einem MBW 373LX Taupunktspiegel und dem Waran vermessen. Die Zusammenfassung der Messdaten aus der gesamten Kampagne ist in dem Korrelationsplot in Abbildung A 4 gezeigt. Die Farbkodierung symbolisiert dabei den Druck in der Klimakammer, der in etwa identisch mit dem Druck in der Waran-Messzelle ist. Die Korrelation zwischen Waran und MBW zeigt druckunabhängig eine sehr gute Übereinstimmung über einen großen Feuchtebereich. Die Ausgleichsgerade durch die Messpunkte entspricht fast der Einheitsgeraden. Die Steigung ist 0,98, der Achsenabschnitt liegt bei 3,8 ppmv. Unterhalb von 20 ppmv steigt die Streuung um die Ausgleichsgerade deutlich an. In diesem Bereich scheint die Waranmessung nur noch diskrete Werte anzunehmen, die allerdings nicht mehr mit der vom MBW gemessenen Feuchte

korrelieren. In diesem Feuchtebereich sind also im Flug keine verlässlichen Daten zur Wasserdampfkonzentration vom Waran zu erwarten. Als untere Grenze des Messbereichs wurde für die Flugmessungen in dieser Arbeit 30 ppmv festgesetzt, um eine verlässliche Messung der Wasserdampfkonzentration zu garantieren. Wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, konnte die Unsicherheit der Waranmessung durch den hier durchgeführten Messvergleich reduziert werden. Der Vergleich legt nahe, dass insbesondere die vom Hersteller angegebenen ± 50 ppmv bei niedrigen Wasserdampfkonzentrationen sehr konservativ abgeschätzt sind. Die hier abgeschätzte Unsicherheit an der unteren Grenze des Messbereichs von $\pm 25\%$ scheint im Hinblick auf den Vergleich der Wasserdampfinstrumente in Abschnitt 4.2.3 realistisch.

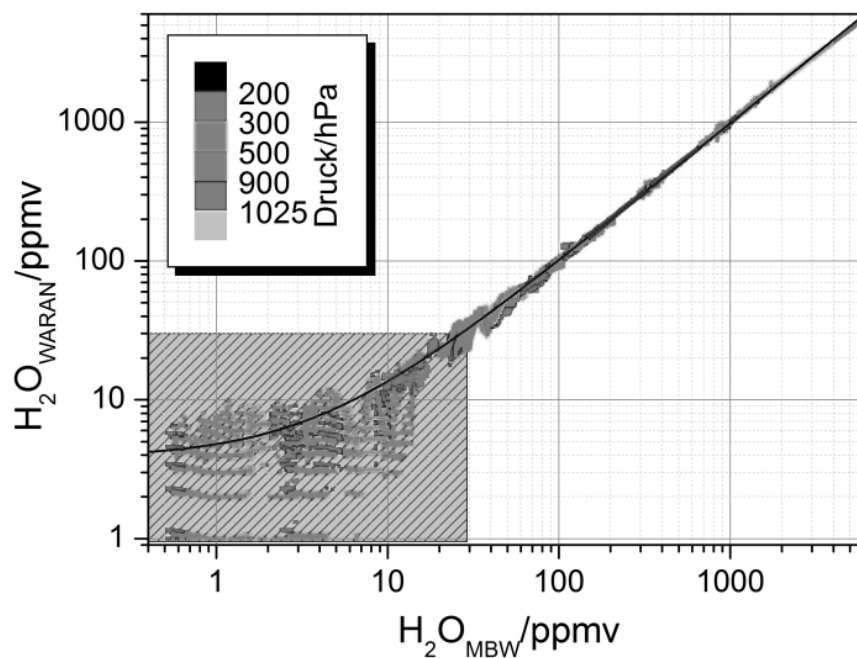


Abbildung A 4: Kalibration des Warans gegen einen MBW 373LX Taupunktspiegel während der Kampagne HALO-06 an der AIDA Klimakammer in Karlsruhe. Aufgrund der großen Unsicherheit wird die untere Grenze des Waran Messbereichs (rote Striche) im Flug auf 30 ppmv festgelegt.

Anhang A3: Instrumentengenauigkeiten

Instrument (technique) ¹	Uncertainty in final data ²
Core instruments	
APicT (TDL)	Accuracy: <5%; Precision: 1-10% above 0.25 ppm; H ₂ O <20 ppm: Noise level at 80m path: approx. 0.025 ppm (1s at $\Delta t=2\text{sec}$)
CFH (frostpoint)	10% @ H ₂ O ≤ 5 ppm 4% @ H ₂ O > 5 ppm
FISH-1 & FISH-2 (Lyman-alpha)	H ₂ O ≤ 20 ppm, p > 80 hPa: 6% + 0.1 ppm (FISH 2) 6% + 0.25 ppm (FISH 1)
FLASH-B1 & FLASH-B2 (Lyman-alpha)	±(10% + 0.1 ppmv) @ 10 mB < P < 300mb, H ₂ O > 3ppm ±(20% + 0.1 ppmv) @ H ₂ O < 3ppm
HWV (Lyman-alpha)	±5% +0.53/-0.28 ppm @ p > 100 mb ±10% +0.53/-0.28 ppm @ p ≤ 100 mb
JLH (TDL)	10% + 0.15 ppm (1 s) 10% + 0.05 ppm (10 s)
Non-Core instruments (technique) ³	
MBW-373LX (frostpoint)	Accuracy ±3 % and precision ±1.5 % (± 0.1 °C frost point temperature) at pressures > 150 hPa and frostpoint temperatures > -70°C. Unknown systematic errors at lower pressures and temperatures (see Appendix B1)
SnowWhite (frostpoint)	5% accuracy for mixing ratios > 10 ppm
ISOWAT (TDL)	4% precision for H ₂ ¹⁸ O Accuracy suffered from instabilities of the optical alignment (see Appendix B.3)
OJSTER (TDL)	± (10% + 2 ppm) (due to a contamination problem, the detection limit varied during the experiments.)
PicoSDLA (TDL)	5% to 10% accuracy (measurement time of 800ms)

Abbildung A 5: Unsicherheiten der Wasserdampfinstrumente bei AQUAVIT 2009. (aus Fahey et al. 2009)

Instrument and data set	Random error	Systematic error	Vert. Res. (km)
LIMS (version 5) (Limb IR emission)	20-15% (1 – 5 hPa) 15-10% (5 – 10 hPa) 10% (10 – 50 hPa)	31-24% (1 – 5 hPa) 24-20% (5 – 10 hPa) 20-37% (10 – 50 hPa)	≈ 5
SAGE II (version 5.9) (IR solar occultation)	10-5% (3 – 10 hPa) 5-14% (10 – 25 hPa) 14% (25 – 300 hPa)	6-13% (3 – 7 hPa) 13% (7 – 25 hPa) 13-27% (25 – 100 hPa) 27% (100 – 300 hPa)	≈ 3
ATMOS (version 3) (IR solar occultation)	9-11% (1 – 300 hPa)	6% (1 – 300 hPa)	3 – 6
HALOE (version 19) (IR solar occultation)	9-7% (1 – 10 hPa) 7-13% (10 – 40 hPa) 13% (40 – 100 hPa)	10-14% (1 – 10 hPa) 14-19% (10 – 40 hPa) 19-24% (40 – 100 hPa)	2.3
MLS (version 0104) (Limb μ wave emission)	4% (1 – 10 hPa) 3% (10 – 50 hPa) 3-8% (50 – 100 hPa)	6-9% (1 – 10 hPa) 9-16% (10 – 50 hPa) 16-50% (50 – 100 hPa)	≈ 3
MAS (Limb μ wave emission)	5-10% (1 – 50 hPa)	10-15% (1 – 50 hPa)	≈ 5
ILAS (version 4.20) (IR Solar occultation)	More than 10% above 2 hPa 10-5% (2 – 300 hPa)	30% (1 – 2 hPa) 30-10% (2 – 7 hPa) 10% (7 – 300 hPa)	1 – 2
POAM III (version 2) (IR Solar occultation)	5% (3 – 100 hPa)	15% (3 – 100 hPa)	1 – 3

Abbildung A 6: Unsicherheiten und vertikale Auflösung von satellitengestützten Instrumenten zur Messung von Wasserdampf. (aus Remsberg et al. 2000)

Anhang A4: Flugzeugaufbau und Zulassung auf HALO

Für den Betrieb auf der HALO wurde AIMS in ein HALO Standardrack integriert und in zwei Versionen, einmal zur Messungen von Spurengasen und einmal zur Messung von Wasserdampf (AIMS-H₂O), zugelassen. Abbildung A 7 zeigt das Massenspektrometer AIMS, wie es in die Flugzeugkabine von HALO eingebaut ist. Das Grundprinzip der Messung ist dabei identisch zu dem auf der Falcon. Aufgrund der auf der Falcon gesammelten Erfahrung mit dem Instrument und dem größeren Platzangebot in dem HALO Rack wurden aber einige bauliche Veränderung vorgenommen.

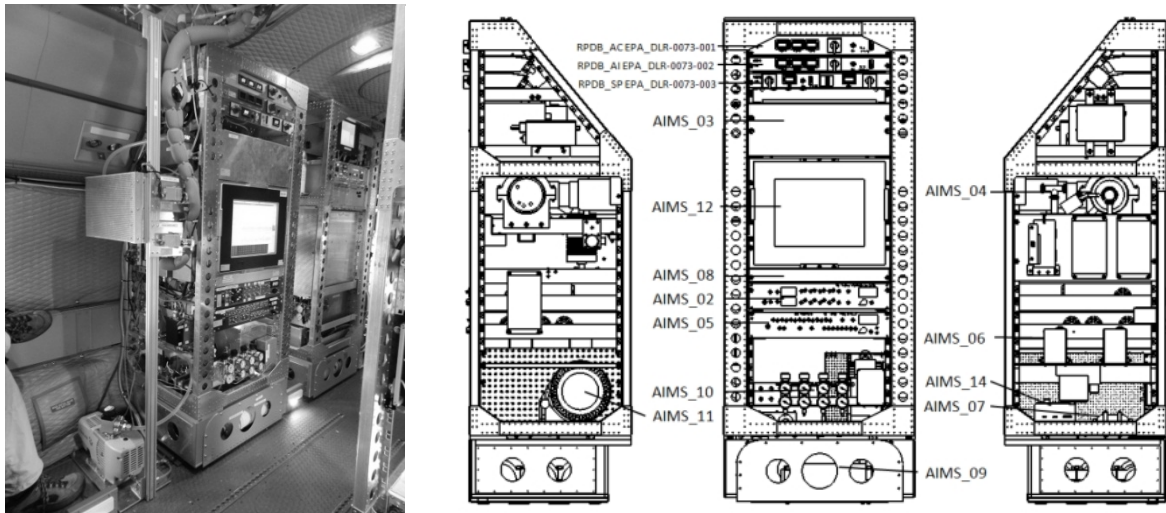


Abbildung A 7: Links: AIMS-H₂O integriert in die Flugzeugkabine von HALO. Links vom Rack steht der Pumpenstand mit der Bypasspumpe und der Halterung für das Druckregelventil und die Einlassleitung. Unter dem eigentlichen Rack befindet sich die Schublade mit den Gasflaschen. Rechts: Zeichnung von AIMS im HALO-Rack mit Bezeichnung der einzelnen Baugruppen. (aus Maser und Kocks 2012)

Das Instrument selbst ist, wie auf der Falcon, komplett in ein Standardrack integriert. Bei diesem Aufbau ist zusätzlich die SC15 Scrollpumpe auf einer Bodenplatte innerhalb des Racks montiert und nicht extern wie in der Falcon. Die Gasflaschen mit synthetischer Luft sind in der Schublade im Untergestell des Racks aufbewahrt. Die Flaschen sind die gleichen 21 Flaschen wie auf der Falcon, allerdings können beim HALO Aufbau drei Gasflaschen statt zwei mitgenommen werden. Das ist für den Betrieb des Instruments auf HALO auch notwendig, da die maximale Flugzeit mit über 10 Stunden mehr als doppelt so lang ist wie die der Falcon. Man benötigt also auch entsprechend mehr Gas für Kalibration und Verdünnung. Eine weitere Veränderung des Aufbaus im Rack ist, dass die Datenerfassung und Visualisierung auf HALO über einen Panel-PC realisiert ist, der fest an der Gangseite des Racks verschraubt ist (Bildschirm in Abbildung A 7 links). Links neben dem eigentlichen AIMS-Rack in Abbildung A 7 sieht man den Einlassstand, auf dessen Bodenplatte die Bypasspumpe (Varian IDP-3) befestigt ist. Im Vergleich zum Falcon-Aufbau ist diese Pumpe hier zusätzlich eingebaut. Sie dient dazu, einen stabilen Bypassfluss durch den Einlass zu ziehen. Von diesem Bypassfluss wird dann der Fluss für das Massenspektrometer abgezweigt. Der Versuch die Geschwindigkeit der Moleküle im Einlass durch einen Bypassfluss zu erhöhen wurde bereits beim Betrieb des Instruments auf der Falcon unternommen. Wie in Abbildung 3.43 gezeigt, musste der Bypassfluss auf der Falcon allerdings mangels zusätzlicher Pumpe von der SC15 Scrollpumpe erzeugt werden. Dieses Konzept hat sich im

Flug als relativ instabil und schwer beherrschbar dargestellt, deswegen wurde bei HALO auf eine separate Bypasspumpe zurückgegriffen. Der Gaslaufplan von AIMS-H₂O auf HALO ist in Abbildung A 8 zu sehen. Die Einlassleitung ist sehr ähnlich zu der auf der Falcon, sie besteht wieder aus einem ¼“ Synflex-Rohr. Die Luft wird von außen durch einen Standard-Spurengaseinlass (*Trace Gas Inlet*, TGI) über eine Synflex Rohrleitung in das Massenspektrometer geleitet. Ähnlich wie bei dem Einlass, der auf der Falcon verwendet wird, ist das Synflex-Rohr komplett durch den TGI verlegt um Kontakt des Gasstroms mit anderen Materialien zu verhindern. Auch hier ist die Leitung mit Ausnahme der vordersten Spitze des Rohres komplett beheizt um die Ablagerung von Wasser an der Wand der Leitung zu minimieren.

Eine der wichtigsten baulichen Änderungen bei AIMS auf HALO ist, dass in dem HALO Rack neben dem Massenspektrometer zusätzlich der Wasserdampfsensor Waran integriert ist. Dieses kompakte Instrument ist neben der SC15 Scrollpumpe auf der Bodenplatte im Rack von AIMS befestigt und mit dem Bypassfluss durch den Einlass in Reihe hinter den Abgriff des Massenspektrometers geschaltet. Das Instrument wird also von dem gleichen Gasstrom durchflossen, der auch mit dem Massenspektrometer vermessen wird. Der Waran kann dabei Wasserdampfkonzentrationen in einem Feuchtebereich zwischen etwa 30 und 40000 ppmv mit einer Genauigkeit von etwa 15 % messen. Bei der Messung von Spurengasen mit AIMS dient die so gemessene Feuchte als komplementäre Information zu den gemessenen Spurengasen. Insbesondere bei Messungen, die eine Feuchteabhängigkeit zeigen (z. B. SO₂) kann diese zusätzliche Information als Kalibrationsparameter verwendet werden. Für die Messung von Wasserdampf mit AIMS-H₂O stellt der Waran eine sehr gute Ergänzung dar, da er den Bereich hoher Feuchten abdeckt, die mit dem Massenspektrometer nicht gemessen werden können. Zwischen 30 und 250 ppmv überschneiden sich die Messbereiche beider Instrumente. Man erhält also eine Redundanz der Wasserdampfmessung im kompletten Bereich der oberen Troposphäre.

Neben den mechanischen Veränderungen ist auch die Stromversorgung von AIMS auf HALO anders konzipiert als auf der Falcon. Die primäre Versorgung für die wissenschaftlichen Instrumente auf HALO liegt in Form eines Drehstroms mit 115 V bei 400 Hz für die einzelnen Phasen vor. An diesen Anschluss wird die sogenannte *Rack Power Distribution Box* (RPDB) angeschlossen, die ganz oben im Rack eingebaut ist. An dieser Box kann man sowohl den Drehstrom direkt als auch einzelne Phasen abgreifen. Aufgrund der speziellen Stromversorgung wurde der Standardmotor der SC 15 Scrollpumpe (230V/50 Hz) durch einen Drehstrommotor ersetzt. Für die Versorgung der Pumpe wird also direkt auf die Primärversorgung durch das Flugzeug zurückgegriffen. Die beiden anderen Stromverteiler von AIMS, die Versorgungsbox und die Steuerungsbox können direkt mit der einphasigen 115 V/400 Hz Versorgung betrieben werden. Die Auswahl, an welche Phasen die beiden Boxen angeschlossen werden, hängt dabei von der Gesamtauslastung der einzelnen Phasen im Flugzeug ab. Diese ist abhängig von der jeweils in der Kabine eingebauten Instrumentierung und sollte so gewählt werden, dass alle drei Phasen möglichst gleichmäßig belastet sind. Da die vom Flugzeug bereitgestellte Spannung bei HALO direkt vom Instrument verwertet werden kann, ist der auf der Falcon verwendete DC-AC Wandler bei diesem Aufbau nicht mehr notwendig.

Die luftfahrttechnische Zulassung von AIMS auf der HALO wurde vom Konzept her ähnlich angelegt wie auf der Falcon. Zulassungsbetrieb war hier wieder die Firma Gomolzig in

Zusammenarbeit mit Enviroscope. Auch für den Betrieb auf HALO gibt es eine Zulassung für das Massenspektrometer AIMS, das dann in verschiedenen Konfigurationen betrieben werden kann, um Wasserdampf oder verschiedene andere Spurengase zu messen.

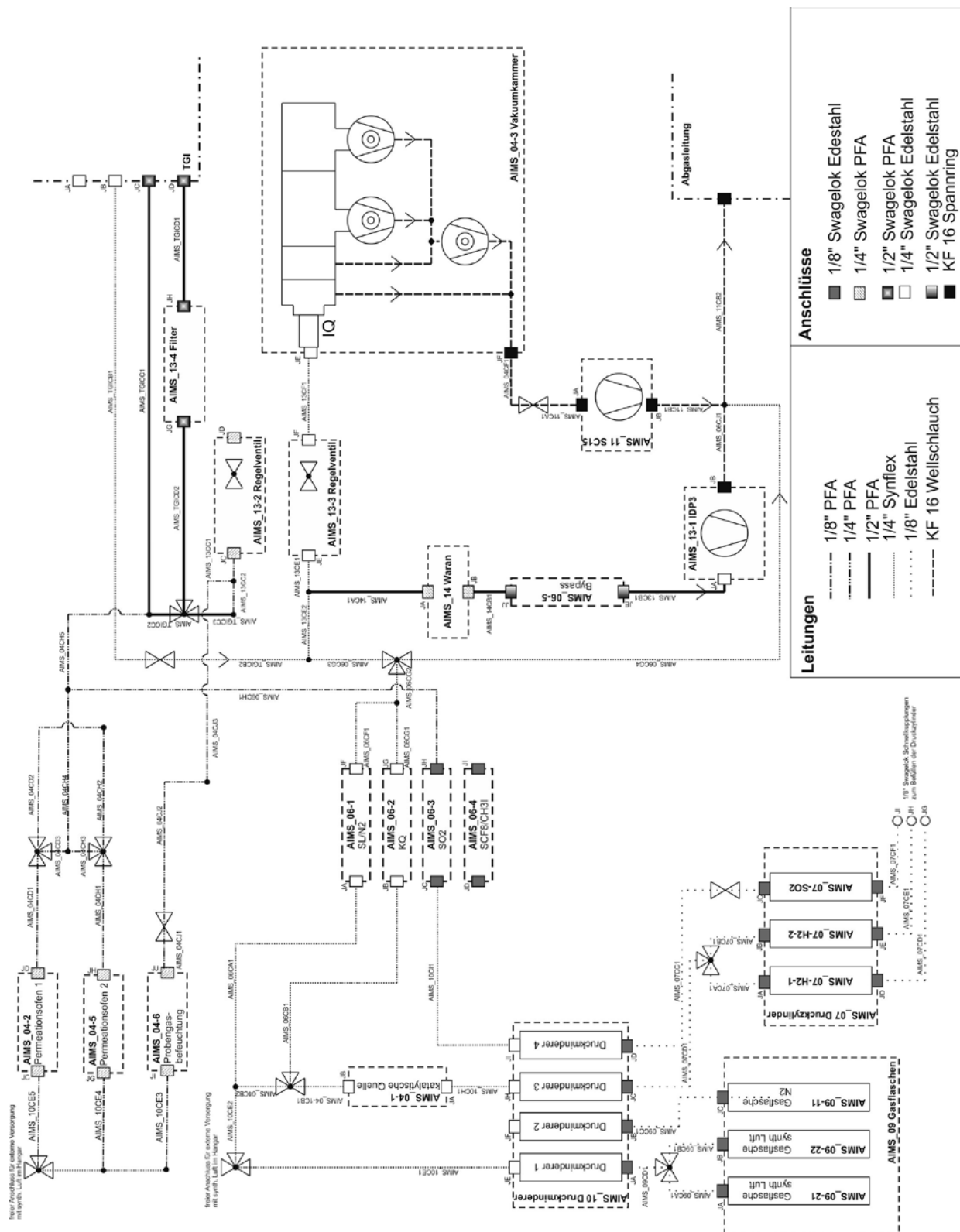


Abbildung A 8: Gaslaufplan von AIMS-H₂O für den Betrieb auf HALO.

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Beschreibung
2D-C	2D Cloud Probe
Aero2k	Flugemissionskataster von QinetiQ
AIDA	Klimakammer: Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere
AIMS	Atmospheric Ionization Mass Spectrometer
AQUAVIT	Wasserdampfvergleichskampagne an der AIDA Klimakammer
ATC	Air Traffic Control
ATTAS	Advanced Technologies Testing Aircraft System
AURA	Satellit der NASA
CALIOP	Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization (Instrument auf CALIPSO)
CALIPSO	Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations
CFH	Cryogenic Frost point Hygrometer
CIRCLE	Cirrus Cloud Experiment (Messkampagne)
CloudSat	Erdbeobachtungssatellit der NASA
CoCip	Contrail Cirrus Prediction Tool
CONCERT	CONtrail, volcano and Cirrus ExpeRimenT (Messkampagne)
CPC	Condensation Particle Counter
CR-2	Taupunktspiegel von Buck Research
CRYTSAL-FACE	The Cirrus Regional Study of Tropical Anvils and Cirrus Layers –Florida Area Cirrus Experiment
DIAL	Differentielles Absorptions Lidar
DLH	Diode Laser Hygrometer
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- & Raumfahrt
ECHAM4	European Centre Hamburg Model Version 4
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EMV	Elektromagnetische Verträglichkeit
FISH	Fast In-situ Stratospheric Hygrometer
FSSP	Forward Scattering Spectrometer Probe
FWHM	Full Width at Half Maximum
HALO	High Altitude and Long range Aircraft
HALO-06	Intercomparison of instruments for characterisation of ice particles and for measurement of water vapour / Water accomodation on ice particles
HWV	Harvard Water Vapor Instrument
IFS	Integrated Forecast System von ECMWF
IPCC	International Panel for Climate Change
JLH	JPL Laser Hygrometer
JPL	Jet Propulsion Laboratoy
KE	Konversionseffizienz
KEV	Kanalelektronenvervielfacher

LIDAR	Light Detection and Ranging
LQMS	Lineares Quadrupol Massenspektrometer
MACPEX	Mid-latitude Airborne Cirrus Properties Experiment
MFC	Mass Flow Controller
MIPAS	Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding
ML-Cirrus	Formation, Lifetime, Properties and Radiative Impact of Mid-Latitude Cirrus Clouds
MLS	Microwave Limb Sounder
MODIS	Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
MSG	MeteoSat Second Generation
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NO _x	= NO + NO ₂
NO _y	= NO+NO ₂ +HNO ₃ +N ₂ O ₅ +PAN+HONO+...
OP	Oberpfaffenhofen
OPC	Optical Particle Counter
PAZI	Paritkel und Zirren (Messkampagne)
PEEK	Polyetheretherketon
PFA	Perfluoralkoxy-Polymere
PID	Proportional-Integral-Differential (Regelung)
PMS	Particle Measurement Systems
PN	Polar Nephelometer
POLINAT	Pollution from Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight Corridor (Messkampagne)
ppbv	Parts per billion by volume
ppmv	Parts per million by volume
pptv	Parts per trillion by volume
PSAP	Particle Soot Absorption Photometer
PTFE	Polytetrafluorethylen
PV	Potentielle Vortizität
RF	Radiative Forcing
RTCA	Radio Technical Commission for Aeronautics
SP2	Single Particle Soot Photometer
SPARC	Stratospheric Processes And their Role in Climate
SUCCESS	Subsonic Aircraft: Contrail and Cloud Effects Special Study
SULFUR	Messkampagne zum Schwefelgehalt im Flugzeugtreibstoff
TDL	Tunable Diode Laser
TMP	Turbomolekularpumpe
UHSAS	Ultra-High Sensitivity Aerosol Spectrometer
UTC	Universal Time Code
UTLS	Upper Troposphere and Lower Stratosphere
WARAN	Water vapoR Analyzer (TDL)
WB-57	Höhenforschungsflugzeug der NASA
WMGHG	Well-Mixed GreenHouse Gases
WV-CIMS	Water Vapor – Chemical Ionisation Mass Spectrometer
WVSS	Water Vapor Sensing System

Symbol	Beschreibung
a	Absolute Feuchte
d_0	Grenzradius der Ionisierungsregion
e	Elementarladung = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
E_A	Aktivierungsenergie
E_A^{kat}	Aktivierungsenergie mit Katalysator
$E_{x,y,z}$	Komponenten des elektrischen Felds
f	Planetare Vortizität, Koriolisparameter
F_l	Langwelliger Anteil des Strahlungsantriebs (<i>longwave forcing</i>)
F_s	Kurzwelliger Anteil des Strahlungsantriebs (<i>shortwave forcing</i>)
g	Schwerebeschleunigung auf der Erde = $9,81 \text{ ms}^{-2}$
h	Höhe
H_2O	Volumenbezogene spezifische Feuchte
i_{min}	Kritische Molekülanzahl für stabile Cluster
$J_{hom/het}$	Homogene und heterogene Nukleationsrate
k	Boltzmannkonstante = $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
m_{H_2O}	Masse der Wassermoleküle in einem Luftpaket
m_{ges}	Gesamtmasse eines Luftpakets
$m_{trockene \text{ Luft}}$	Masse eines Luftpakets ohne Wasserdampf
n_{H_2O}	Stoffmenge Wasserdampf in einem Luftpaket
n_{ges}	Gesamtstoffmenge eines Luftpakets
p	Druck
p_{H_2O}	Wasserdampfpartialdruck
p_{IQ}	Druck in der Ionenquelle
p_i	Sättigungsdampfdruck über Eis
^{210}Po	Poloniumisotop mit der Masse 210 u, Halbwertszeit 138 Tage
p_{stat}	Statischer Druck
PV	Potentielle Vortizität
r_0	Halber Abstand der Quadrupolstäbe
RF	Strahlungsantrieb (<i>Radiative Forcing</i>)
RHi	Relative Feuchte über Eis
RHl	Relative Feuchte über flüssigem Wasser
R_{H_2O}	Spezifische Gaskonstante von Wasserdampf = $462 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
s	Spezifische Feuchte
$sccm$	Standardkubikzentimeter pro Minute
slm	Standardliter pro Minute
$T_{Tau/Frost}$	Tau-/Frostpunkttemperatur
T_{kat}	Temperatur des Katalysators
U	Gleichspannung am Quadrupol
$U_{B1/B2/B3}$	Gleichspannung an den Lochblenden B1/B2/B3
$U_{D1/D3}$	Gleichspannung an den Detektorplatten D1/D3
U_{IQ}	Gleichspannung am Gehäuse der Ionenquelle
$U_{01_DC/01_RF}$	Gleich-/Wechselspannung am ersten Oktopol
$U_{02_DC/02_RF}$	Gleich-/Wechselspannung am zweiten Oktopol

$U_{Pre/Post}$	Gleichspannung an Pre- und Postfilter
v	Volumen pro Molekül
V	Wechselspannungsamplitude am Quadrupol
V_{H_2O}	Wasserdampfpartialvolumen
V_{gesamt}	Gesamtvolumen eines Luftpakets
\bar{Z}	Mittelwert der Zählrate
$\beta_{s/a}$	Streu- /Absorptionskoeffizient
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
ΔT_s	Temperaturänderung an der Erdoberfläche
ζ_θ	Relative Vortizität
θ	Potentielle Temperatur
λ	Klimasensitivität
σ	Standardabweichung der Zählrate
σ_s	Oberflächenspannung
τ	Optische Tiefe
Φ	Elektrisches Potential am Quadrupol
Ω	Frequenz der Wechselspannung am Quadrupol

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Schema der UTLS Region	8
Abbildung 2.2	Vertikalschnitt der Wasserdampfverteilung	11
Abbildung 2.3	Absorptionsspektrum der Atmosphäre	13
Abbildung 2.4	Strahlungsantrieb durch Änderungen im stratosphärischen Wasserdampf .	14
Abbildung 2.5	Kritische relative Feuchte für homogene und heterogene Nukleation.....	16
Abbildung 2.6	Vergleich von homogener und heterogener Nukleation	17
Abbildung 2.7	Relaxationszeit von RH _i in Zirren	18
Abbildung 2.8	Globales Mittel der Verteilung von Zirrusbewölkung.....	19
Abbildung 2.9	Optische Tiefe und Strahlungseigenschaften von Zirren.....	20
Abbildung 2.10	Schmidt-Appleman Kriterium für die Entstehung von Kondensstreifen.....	21
Abbildung 2.11	Bedeckungsgrad mit jungen Kondensstreifen	22
Abbildung 2.12	Strahlungsantrieb durch Luftverkehr	23
Abbildung 2.13	Messungen von RH _i in Kondensstreifen	25
Abbildung 2.14	Wasserdampfvergleichsmessungen im Flug und bei AQUAVIT.....	30
Abbildung 3.1	Stabanordnung und Äquipotentiallinien des idealen Quadrupols.....	34
Abbildung 3.2	Bedingungen für stabile Flugbahnen durch den Quadrupol	36
Abbildung 3.3	Skizze und Foto der Vakuumkammer von AIMS-H ₂ O	37
Abbildung 3.4	Spannungen am Massenspektrometer.....	39
Abbildung 3.5	Potentiale an den Quadrupolstäben.....	40
Abbildung 3.6	Detektor und Zählratensignal.....	41
Abbildung 3.7	Skizze der Ionenquelle von AIMS-H ₂ O	44
Abbildung 3.8	Schaltskizze und qualitative Kennlinie der Ionenquelle.....	45
Abbildung 3.9	Bilder der Ionenquelle.....	45
Abbildung 3.10	Schematische Darstellung einer Corona-Gasentladung.....	47
Abbildung 3.11	Zeitentwicklung der H ₃ O ⁺ -Hydratverteilung	50
Abbildung 3.12	Energieschema einer katalytischen Reaktion.....	53
Abbildung 3.13	Reaktionswege der katalytischen Reaktion 2H ₂ + O ₂ → 2H ₂ O.....	54
Abbildung 3.14	Bild der Reaktionskammer des Kalibrationsmoduls.....	57
Abbildung 3.15	Gaslaufplan und relative Unsicherheit des Kalibrationsmoduls.....	57
Abbildung 3.16	Konversionseffizienz in Abhängigkeit der Behandlung der Pt-Oberfläche	59
Abbildung 3.17	Temperaturabhängigkeit der Konversionseffizienz	60
Abbildung 3.18	Messung der Gastemperatur in der Reaktionskammer	61
Abbildung 3.19	Flussabhängigkeit der Konversionseffizienz	62
Abbildung 3.20	Gaslaufplan für Kalibration im Labor.....	63
Abbildung 3.21	Kalibrationsaufbau von AIMS-H ₂ O im Labor.....	64
Abbildung 3.22	Relative Unsicherheit des MBW 373LX Taupunktspiegels.....	66
Abbildung 3.23	Massenspektren bei drei verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen	68
Abbildung 3.24	Zählraten bei der Laborkalibration	71
Abbildung 3.25	Wasserdampfabhängige Mittelwerte der Zählraten	73
Abbildung 3.26	Fit der Kalibrationspunkte mit zwei Funktionen	74
Abbildung 3.27	Schematische Darstellung der Boltzmann-Funktion	75

Abbildung 3.28	Fit der Kalibrationspunkte mit Boltzmann-Funktionen	76
Abbildung 3.29	Aufbau zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Kalibration	77
Abbildung 3.30	Kalibration bei zwei unterschiedlichen Einstellungen von p_{IQ}	78
Abbildung 3.31	Spektrum zur Bestimmung der Massenauflösung	82
Abbildung 3.32	Langzeitentwicklung der Zählraten	84
Abbildung 3.33	Vergleich von inflight und Laborkalibrationen	85
Abbildung 3.34	Rauschen des Messsignals	87
Abbildung 3.35	Spezifisches Rauschen für zwei verschiedene Messfrequenzen	89
Abbildung 3.36	Abklingverhalten der Zählraten	91
Abbildung 3.37	Überschätzung der Feuchte durch Wasserdampfkontamination	92
Abbildung 3.38	Querempfindlichkeit auf CO_2	94
Abbildung 3.39	Charakteristik der SC15 Scrollpumpe	95
Abbildung 3.40	Auswertungsschema für AIMS- H_2O	97
Abbildung 3.41	Einbau von AIMS- H_2O in die Falcon	99
Abbildung 3.42	Zulässige Schwerpunktshöhe in Abhängigkeit des Gesamtgewichts	100
Abbildung 3.43	Gaslaufplan von AIMS- H_2O in der Falcon	102
Abbildung 3.44	Ausgewählte Ergebnisse des EMV Tests	103
Abbildung 3.45	Lufteinlass für AIMS- H_2O	105
Abbildung 3.46	Druckabhängigkeit der mittleren Aufenthaltszeit im Einlass	106
Abbildung 3.47	Abhängigkeit der Zählraten vom Druck in der Ionenquelle	108
Abbildung 3.48	Druckregelung im Flug	109
Abbildung 4.1	Das DLR Forschungsflugzeug Falcon	113
Abbildung 4.2	Kabinenlayout bei CONCERT 2011	114
Abbildung 4.3	Zusammenfassung der Flugwege bei CONCERT 2011	115
Abbildung 4.4	Übersicht zu Wasserdampfmessungen bei Kondensstreifenflügen	118
Abbildung 4.5	Übersicht zu Wasserdampfmessungen in der stratosphärischen Intrusion	119
Abbildung 4.6	Übersicht zu Wasserdampfmessungen bei Vulkanflügen	119
Abbildung 4.7	Unsicherheit der Wasserdampfmessung mit dem Waran	122
Abbildung 4.8	Unsicherheit der Wasserdampfmessung mit AIMS- H_2O	123
Abbildung 4.9	Vergleich von Waran und Falcon Lyman- α im Flug	125
Abbildung 4.10	Vergleich von AIMS- H_2O und Waran im Flug	127
Abbildung 4.11	Effekt verdampfender Eispartikel im Rosemount-Einlass	128
Abbildung 4.12	ECMWF Vorhersage der dynamischen Tropopause	129
Abbildung 4.13	ECMWF Analyse von Wind, PV und relativer Feuchte	130
Abbildung 4.14	Wasserdampfmessung und Vertikalschnitt der PV	133
Abbildung 4.15	Vergleich von Wasserdampfmessung und Feuchte aus ECMWF	134
Abbildung 4.16	Skalierung der Kalibrationsfunktion über Waranmessungen	136
Abbildung 4.17	Unsicherheit der Messung von AIMS- H_2O am 22.09.11	137
Abbildung 4.18	Flugwege für die Flüge 110916b und 110924a	138
Abbildung 4.19	Vorhersage von hohen Wolken, RHi und Schmidt-Appleman Kriterium	139
Abbildung 4.20	H_2O , RHi, Extinktion und NO_y im Flug 110916b	141
Abbildung 4.21	H_2O , RHi, Extinktion und NO_y im Flug 110924a	142
Abbildung 4.22	Klassifizierung der RHi Daten im Kondensstreifen	145

Abbildung 4.23	RHi Verteilung im Kondensstreifen und in der Umgebung	148
Abbildung 4.24	Einfluss des Signalrauschens auf Breite der RHi-Verteilung.....	150
Abbildung 4.25	Einordnung in bisherige Messungen.....	151
Abbildung A 1	Zeichnung der Ionenquelle	158
Abbildung A 2	Waran und Rosemount-Einlass.....	159
Abbildung A 3	Signalqualität bei direkter Absorption und 2f-Technik	160
Abbildung A 4	Kalibration des Waran während HALO-06	161
Abbildung A 5	Unsicherheitsangaben der Instrumente bei AQUAVIT	162
Abbildung A 6	Unsicherheiten von satellitengestützten Wasserdampfinstrumenten.....	163
Abbildung A 7	AIMS in HALO	164
Abbildung A 8	Gaslaufplan von AIMS in HALO	166

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1	Dimensionen der Komponenten des Massenspektrometers	38
Tabelle 3.2	Übersicht über die aufgezeichneten Ionen	70
Tabelle 3.3	Parameter der Boltzmann-Funktion	76
Tabelle 3.4	Elektrische Potentiale am Massenspektrometer.....	80
Tabelle 3.5	Sequenz der gemessenen Ionen im Flug	81
Tabelle 3.6	Liste der Baugruppen von AIMS-H ₂ O.....	99
Tabelle 4.1	Unsicherheit der Wasserdampfmessung im Flug	124
Tabelle 4.2	Klassifikationsmatrix für RHi-Messung	144
Tabelle 4.3	Mittelwerte und Halbwertsbreiten der RHi Verteilungen.....	149

Literaturverzeichnis

Airbus (2012): Airbus Global Market Forecast 2012-2031, abgerufen am 12.04.2013 von <http://www.airbus.com/company/market/forecast/>.

Anderson J.G., Wilmouth D.M., Smith J.B. und Sayres D.S. (2012): UV Dosage Levels in Summer: Increased Risk of Ozone Loss from Convectively Injected Water Vapor. *Science* 337, 835-839, doi: 10.1126/science.1222978.

Appleman H. (1953): The Formation of Exhaust Condensation Trails by Jet Aircraft. *Bull. Am. Met. Soc.* 34, 14-20.

Aßmann R. (1902): Über die Existenz eines wärmeren Luftstromes in der Höhe von 10 bis 15 km. *XXIV*, 1-10.

Baran A.J. (2009): A review of the light scattering properties of cirrus. *J. Quant. Spec. Rad. Trans.* 110, 1239-1260, doi: 10.1016/j.jqsrt.2009.02.026.

Baumgardner D. und Gandrud B.E. (1998): A comparison of the microphysical and optical properties of particles in an aircraft contrail and mountain wave cloud. *Geophys. Res. Lett.* 25, 1129-1132, doi: 10.1029/98gl00035.

Becken O. und Seeliger R. (1935): Über den Mechanismus der Bogenentladung. *Ann. Phys.* 416, 609-635, doi: 10.1002/andp.19354160704.

Behrendt F. (1999): Experimentelle und numerische Beschreibung katalytischer Zünd- und Verbrennungsprozesse, Habilitation an der Universität Stuttgart, Fakultät für Energietechnik.

Bergmann und Schaefer (2001). Lehrbuch der Experimentalphysik Band 7, Gruyter.

Bertram A.K., Koop T., Molina L.T. und Molina M.J. (2000): Ice formation in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O particles. *J. Phys. Chem. A* 104, 584-588, doi: 10.1021/jp9931197.

Bethan S., Vaughan G. und Reid S.J. (1996): A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 122, 929-944, doi: 10.1002/qj.49712253207.

Birner T. (2006): Fine-scale structure of the extratropical tropopause region. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 111, D04104, doi: 10.1029/2005jd006301.

Bithell M., Vaughan G. und Gray L.J. (2000): Persistence of stratospheric ozone layers in the troposphere. *Atmos. Env.* 34, 2563-2570, doi: 10.1016/S1352-2310(99)00497-5.

Blaum K. (2007). Vorlesung: Massenspektrometrie und Teilchenfallen. Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Bogdan A. und Molina M.J. (2009): Why Does Large Relative Humidity with Respect to Ice Persist in Cirrus Ice Clouds? *J. Phys. Chem. A* 113, 14123–14130, doi: 10.1021/jp9063609.

- Brockstieger H., Berns H. und Bensberg S. (2008). Leitfaden für Nutzer und Entwicklungsingenieure zur Vorbereitung von Zulassungen im DLR Entwicklungsbetrieb. DLR.
- Burkhardt U. und Kärcher B. (2009): Process-based simulation of contrail cirrus in a global climate model. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 114, D16201, doi: 10.1029/2008jd011491.
- Burkhardt U. und Kärcher B. (2011): Global radiative forcing from contrail cirrus. *Nature Climate Change* 1, 54–58, doi: 10.1038/nclimate1068.
- Busen R. und Buck A.L. (1995): A high-performanse hygrometer for aircraft use - description, installation, and flight data. *J. Atmos. Ocean. Technol.* 12, 73-84, doi: 10.1175/1520-0426(1995).
- Cess R.D. (1974): Radiative Transfer due to Atmospheric Water Vapor - Global Considerations of Earths Energy Balance. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 14, 861-871, doi: 10.1016/0022-4073(74)90014-4.
- Chen J. (2002): Direct Current Corona-Enhanced Chemical Reactions, Dissertation an der University of Minnesota, Department of Mechanical Engineering.
- Chen T., Rossow W.B. und Zhang Y.C. (2000): Radiative effects of cloud-type variations. *J. Clim.* 13, 264-286, doi: 10.1175/1520-0442(2000)013<0264:reoctv>2.0.co;2.
- Colman R. (2003): A comparison of climate feedbacks in general circulation models. *Clim. Dyn.* 20, 865-873, doi: 10.1007/s00382-003-0310-z.
- Crepel O., Gayet J.F., Fournol J.F. und Oshchepkov S. (1997): A new airborne polar nephelometer for the measurement of optical and microphysical cloud properties part 2, Preliminary tests. *Ann. Geophys.-Atmos. Hydrospheres Space Sci.* 15, 460-470, doi: 10.1007/s00585-997-0460-0.
- Cunningham A.J., Payzant J.D. und Kebarle P. (1972): Kinetic study of the proton hydrate $H^+(H_2O)_n$ equilibriums in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7627-7632, doi: 10.1021/ja00777a003.
- Cziczo D.J., Froyd K.D., Hoose C., Jensen E.J., Diao M., Zondlo M.A., . . . Murphy D.M. (2013): Clarifying the Dominant Sources and Mechanisms of Cirrus Cloud Formation. *Science*, doi: 10.1126/science.1234145.
- Davis S.M., Hallar A.G., Avallone L.M. und Engblom W. (2007): Measurement of total water with a tunable diode laser hygrometer: Inlet analysis, calibration procedure, and ice water content determination. *J. Atmos. Ocean. Technol.* 24, 463-475, doi: 10.1175/jtech1975.1.
- de Bort L.P. (1902): Variantions de la température de l'air libre dans la zona comprise entre 8km et 13km d'altitude. *Compres Rendus de l'Acad. Sci. Paris* 134, 987-989.
- de Reus M., Borrmann S., Bansemer A., Heymsfield A.J., Weigel R., Schiller C., . . . Ravegnani F. (2009): Evidence for ice particles in the tropical stratosphere from in-situ measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 6775-6792.
- Demtröder W. (2002). Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik, Springer Verlag.

- Demtröder W. (2004). Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme, Springer Verlag.
- Dessler A.E., Zhang Z. und Yang P. (2008): Water-vapor climate feedback inferred from climate fluctuations, 2003-2008. *Geophys. Res. Lett.* 35, L20704, doi: 10.1029/2008gl035333.
- Dyck S. und Peschke G. (1995). Grundlagen der Hydrologie. Berlin, Verlag für Bauwesen.
- Dzidic I., Carroll D.I., Stillwell R.N. und Horning E.C. (1976): Comparison of Positive Ions Formed in Nickel-63 and Corona Discharge Ion Sources Using Nitrogen, Argon, Isobutane, Ammonia and Nitric Oxide as Reagents in Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 48, 1763–1768, doi: 10.1021/ac50006a035.
- Endresen O., Sorgard E., Sundet J.K., Dalsoren S.B., Isaksen I.S.A., Berglen T.F. und Gravir G. (2003): Emission from international sea transportation and environmental impact. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 108, doi: 10.1029/2002jd002898.
- Ertel H. (1942): Ein neuer hydrodynamischer Wirbelsatz. *Met. Z.* 59, 271-281.
- Extrel (2013): Extrel Product Note GP-203D, abgerufen am 04.04.2013 von www.extrel.com.
- Eyring V., Butchart N., Waugh D.W., Akiyoshi H., Austin J., Bekki S., . . . Yoshiki M. (2006): Assessment of temperature, trace species, and ozone in chemistry-climate model simulations of the recent past. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 111, D22308, doi: 10.1029/2006jd007327.
- Fahey D.W., Gao R.S. und Möhler O. (2009). AquaVIT White paper, <https://aquavit.icg.kfa-juelich.de/AquaVit/>.
- Febvre G., Gayet J.F., Minikin A., Schlager H., Shcherbakov V., Jourdan O., . . . Schumann U. (2009): On optical and microphysical characteristics of contrails and cirrus. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 114, D02204, doi: 10.1029/2008jd010184.
- Fehsenfeld F.C., Mosesman M. und Ferguson E.E. (1971): Ion-Molecule Reactions in an O_2^+ - H_2O System. *J. Chem. Phys.* 55, 2115-2120, doi: 10.1063/1.1676382.
- Ferguson E.E. (1974): Laboratory Measurements of Ionospheric Ion-Molecule Reaction Rates. *Rev. Geophys.* 12, 703–713, doi: 10.1029/RG012i004p00703.
- Fite W.L. (1969): Positive ion reactions. *Can. J. Chem.* 47, 1797-1807, doi: 10.1139/v69-292.
- Fleming R.J. und May R.D. (2004). The 2nd Generation Water Vapor Sensing System and Benefits of Its Use on Commercial Aircraft for Air Carriers and Society, SpectraSensors.
- Foken T. (2002). Angewandte Meteorologie, Springer.
- Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P., Berntsen T., Betts R., Fahey D.W., . . . Dorland R.V. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Ed.: S. Solomon et al., Cambridge University Press.

- Frey W., Borrmann S., Kunkel D., Weigel R., de Reus M., Schlager H., . . . Cairo F. (2011): In situ measurements of tropical cloud properties in the West African Monsoon: upper tropospheric ice clouds, Mesoscale Convective System outflow, and subvisual cirrus. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 5569-5590, doi: 10.5194/acp-11-5569-2011.
- Fu Q. und Liou K.N. (1993): Parameterization of the Radiative Properties of Cirrus Clouds. *J. Atmos. Sci.* 50, 2008–2025, doi: 10.1175/1520-0469(1993)050<2008:POTRPO>2.0.CO;2.
- Fueglistaler S., Dessler A.E., Dunkerton T.J., Folkins I., Fu Q. und Mote P.W. (2009): Tropical Tropopause Layer. *Rev. Geophys.* 47, doi: 10.1029/2008rg000267.
- Gao R.S., Fahey D.W., Popp P.J., Marcy T.P., Herman R.L., Weinstock E.M., . . . Weinheimer A.J. (2006): Measurements of relative humidity in a persistent contrail. *Atmos. Environ.* 40, 1590–1600, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.11.021.
- Gao R.S., Popp P.J., Fahey D.W., Marcy T.P., Herman R.L., Weinstock E.M., . . . Heymsfield A.J. (2004): Evidence that nitric acid increases relative humidity in low-temperature cirrus clouds. *Science* 303, 516-520, doi: 10.1126/science.1091255.
- Gayet J.F., Crepel O., Fournol J.F. und Oshchepkov S. (1997): A new airborne polar nephelometer for the measurements of optical and microphysical cloud properties .1. Theoretical design. *Ann. Geophys.-Atmos. Hydrospheres Space Sci.* 15, 451-459, doi: 10.1007/s00585-997-0451-1.
- Gayet J.F., Shcherbakov V., Voigt C., Schumann U., Schäuble D., Jessberger P., . . . Lapyonok T. (2012): The evolution of microphysical and optical properties of an A380 contrail in the vortex phase. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 6629-6643, doi: 10.5194/acp-12-6629-2012.
- Gerthsen C. (2006). Gerthsen Physik. Berlin, Springer-Verlag.
- Gettelman A., Hoor P., Pan L.L., Randel W.J., Hegglin M.I. und Birner T. (2011): The Extratropical Upper Troposphere and Lower Stratosphere. *Rev. Geophys.* 49, doi: 10.1029/2011rg000355.
- Gierens K. (2003): On the transition between heterogeneous and homogeneous freezing. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 437-446, doi: 10.5194/acp-3-437-2003.
- Gierens K. (2012): Selected topics on the interaction between cirrus clouds and embedded contrails. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 11943-11949, doi: 10.5194/acp-12-11943-2012.
- Goff J.A. und Gratch S. (1946): Low-pressure properties of water from -160 to 212 F. *Trans. Amer. Soc. Heat. Vent. Eng.* 52, 95–122.
- Good A., Durden D.A. und Kebarle P. (1970): Mechanism and Rate Constants of Ion--Molecule Reactions Leading to Formation of $H^+(H_2O)_n$ in Moist Oxygen and Air. *J. Chem. Phys.* 52, 222-229, doi: 10.1063/1.1672668.
- Graf K., Schumann U., Mannstein H. und Mayer B. (2012): Aviation induced diurnal North Atlantic cirrus cover cycle. *Geophys. Res. Lett.* 39, L16804, doi: 10.1029/2012gl052590.

- Guzowski J.P., Broekaert J.A.C., Ray S.J. und Hieftje G.M. (1999): Development of a direct current gas sampling glow discharge ionization source for the time-of-flight mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1121–1127, doi: 10.1039/A903113H
- Haag W., Kärcher B., Ström J., Minikin A., Lohmann U., Ovarlez J. und Stohl A. (2003): Freezing thresholds and cirrus formation mechanisms inferred from in situ measurements of relative humidity. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 1791–1806, doi: 10.5194/acp-3-1791-2003.
- Hall W.D. und Pruppacher H.R. (1976): The Survival of Ice Particles Falling from Cirrus Clouds in Subsaturated Air. *J. Atmos. Sci.* 33, 1995–2006, doi: 10.1175/1520-0469(1976)033<1995:tsoipf>2.0.co;2.
- Haynes W.M., Lide D.R. und Bruno T.J., Eds. (2012). CRC Handbook of Chemistry and Physics, Taylor & Francis.
- Held I.M. (1982): On the Height of the Tropopause and the Static Stability of the Troposphere. *J. Atmos. Sci.* 39, 412–417, doi: 10.1175/1520-0469(1982)039<0412:othott>2.0.co;2.
- Heymsfield A.J., Lawson R.P. und Sachse G.W. (1998): Growth of ice crystals in a precipitating contrail. *Geophys. Res. Lett.* 25, 1335–1338, doi: 10.1029/98gl00189.
- Heymsfield A.J. und Miloshevich L.M. (1995): Relative humidity and temperature influences on cirrus formation and evolution: Observations from wave clouds and FIRE II. *J. Atmos. Sci.* 52, 4302–4326, doi: 10.1175/1520-0469(1995)052<4302:rhatio>2.0.co;2.
- Hoerling M.P., Schaack T.K. und Lenzen A.J. (1991): Global Objective Tropopause Analysis. *Mon. Weather Rev.* 119, 1816–1831, doi: 10.1175/1520-0493(1991)119<1816:gota>2.0.co;2.
- Hoff A. (2009). WVSS-II Assessment at the DWD.
- Hollemann A.F. und Wiberg E. (1995). Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter.
- Holton J.R., Haynes P.H., McIntyre M.E., Douglass A.R., Rood R.B. und Pfister L. (1995): Stratosphere-Troposphere Exchange. *Rev. Geophys.* 33, 403–439, doi: 10.1029/95rg02097.
- Hoor P., Fischer H., Lange L., Lelieveld J. und Brunner D. (2002): Seasonal variations of a mixing layer in the lowermost stratosphere as identified by the CO-O-3 correlation from in situ measurements. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 107, 4044, doi: 10.1029/2000jd000289.
- Hoose C. und Möhler O. (2012): Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 9817–9854, doi: 10.5194/acp-12-9817-2012.
- Huey L.G. (2007): Measurement of trace atmospheric species by chemical ionization mass spectrometry: Speciation of reactive nitrogen and future directions. *Mass Spectrom. Rev.* 26, 166–184, doi: 10.1002/mas.20118.
- Huey L.G., Dunlea E.J., Lovejoy E.R., Hanson D.R., Norton R.B., Fehsenfeld F.C. und Howard C.J. (1998): Fast time response measurements of HNO₃ in air with a chemical ionization mass spectrometer. *J. Geophys. Res.* 103, 3355–3360, doi: 10.1029/97JD02214.

- Huey L.G., Hanson D.R. und Howard C.J. (1995): Reactions of SF_6^- and I^- with Atmospheric Trace Gases. *J. Phys. Chem.* 99, 5001–5008, doi: 10.1021/j100014a021.
- Hunt D.F., McEwen C.N. und Harvey T.M. (1975): Positive and Negative Chemical Ionization Mass-Spectrometry using a Townsend Discharge Ion-Source. *Anal. Chem.* 47, 1730-1734, doi: 10.1021/ac60361a011.
- Hurst D.F., Oltmans S.J., Vomel H., Rosenlof K.H., Davis S.M., Ray E.A., . . . Jordan A.F. (2011): Stratospheric water vapor trends over Boulder, Colorado: Analysis of the 30 year Boulder record. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 116, D02306, doi: 10.1029/2010jd015065.
- Iwabuchi H., Yang P., Liou K.N. und Minnis P. (2012): Physical and optical properties of persistent contrails: Climatology and interpretation. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 117, D06215, doi: 10.1029/2011jd017020.
- Jensen E.J., Kinne S. und Toon O.B. (1994): Tropical Cirrus Cloud Radiative Forcing - Sensitivity Studies. *Geophys. Res. Lett.* 21, 2023-2026, doi: 10.1029/94gl01358.
- Jensen E.J. und Toon O.B. (1997): The potential impact of soot particles from aircraft exhaust on cirrus clouds. *Geophys. Res. Lett.* 24, 249-252, doi: 10.1029/96gl03235.
- Jensen E.J., Toon O.B., Kinne S., Sachse G.W., Anderson B.E., Chan K.R., . . . Miake-Lye R.C. (1998): Environmental conditions required for contrail formation and persistence. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 103, 3929-3936, doi: 10.1029/97jd02808.
- Jensen E.J., Toon O.B., Pueschel R.F., Goodman J., Sachse G.W., Anderson B.E., . . . Miake-Lye R.C. (1998): Ice crystal nucleation and growth in contrails forming at low ambient temperatures. *Geophys. Res. Lett.* 25, 1371-1374, doi: 10.1029/97gl03592.
- Jeßberger P. (2013): Chemie und Mikrophysik in Kondensstreifen, Dissertation an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik.
- Jeßberger P., Voigt C., Schumann U., Sölch I., Schlager H., Kaufmann S., . . . Gayet J.F. (2013): Aircraft type influence on contrail properties. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 13, 13915-13966, doi: 10.5194/acpd-13-13915-2013.
- Jurkat T., Voigt C., Arnold F., Schlager H., Aufmhoff H., Schmale J., . . . Dörnbrack A. (2010): Airborne stratospheric ITCIMS measurements of SO_2 , HCl , and HNO_3 in the aged plume of volcano Kasatochi. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 115, doi: 10.1029/2010jd013890.
- Kärcher B., Burkhardt U., Ponater M. und Frömming C. (2010): Importance of representing optical depth variability for estimates of global line-shaped contrail radiative forcing. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 107, 19181-19184, doi: 10.1073/pnas.1005555107.
- Kärcher B., Hendricks J. und Lohmann U. (2006): Physically based parameterization of cirrus cloud formation for use in global atmospheric models. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 111, doi: 10.1029/2005jd006219.
- Kärcher B. und Lohmann U. (2002): A parameterization of cirrus cloud formation: Homogeneous freezing of supercooled aerosols. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 107, 4010, doi: 10.1029/2001jd000470.

- Kärcher B. und Lohmann U. (2003): A parameterization of cirrus cloud formation: Heterogeneous freezing. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 108, 4402, doi: 10.1029/2002jd003220.
- Karraker D.G., Ghiorso A. und Templeton D.H. (1951): Alpha-Decay Energies of Polonium Isotopes. *Phys. Rev.* 83, 390-393, doi: 10.1103/PhysRev.83.390.
- Khvorostyanov V.I. und Curry J.A. (2009): Critical humidities of homogeneous and heterogeneous ice nucleation: Inferences from extended classical nucleation theory. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 114, D04207, doi: 10.1029/2008jd011197.
- Khvorostyanov V.I. und Sassen K. (1998): Cirrus cloud simulation using explicit microphysics and radiation. Part II: Microphysics, vapor and ice mass budgets, and optical and radiative properties. *J. Atmos. Sci.* 55, 1822-1845, doi: 10.1175/1520-0469(1998)055<1822:ccsuem>2.0.co;2.
- Kiehl J.T. und Trenberth K.E. (1997): Earth's annual global mean energy budget. *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* 78, 197-208, doi: 10.1175/1520-0477(1997)078<0197:eagmeb>2.0.co;2.
- Kiemle C., Schäfler A. und Voigt C. (2012). *Detection and Analysis of Water Vapor Transport in: Atmospheric Physics*. Ed.: U. Schumann, Springer.
- Kiemle C., Wirth M., Fix A., Ehret G., Schumann U., Gardiner T., . . . Stiller G. (2008): First airborne water vapor lidar measurements in the tropical upper troposphere and mid-latitudes lower stratosphere: accuracy evaluation and intercomparisons with other instruments. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 5245-5261, doi: 10.5194/acp-8-5245-2008.
- Koop T., Luo B., Tsias A. und Peter T. (2000): Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature* 406, 611–614, doi: 10.1038/35020537.
- Korolev A. und Isaac G.A. (2006): Relative humidity in liquid, mixed-phase, and ice clouds. *J. Atmos. Sci.* 63, 2865-2880, doi: 10.1175/jas3784.1.
- Korolev A.V. und Mazin I.P. (2003): Supersaturation of Water Vapor in Clouds. *J. Atmos. Sci.* 60, 2957–2974, doi: 10.1175/1520-0469(2003)060<2957:SOWVIC>2.0.CO;2.
- Krämer M., Schiller C., Afchine A., Bauer R., Gensch I., Mangold A., . . . Spichtinger P. (2009): Ice supersaturation and cirrus cloud crystal numbers. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 3505–3522, doi: 10.5194/acp-9-3505-2009.
- Krebs W., Mannstein H., Bugliaro L. und Mayer B. (2007): Technical note: A new day- and night-time meteorological second Generation Cirrus Detection Algorithm MeCiDA. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 6145-6159.
- Kübbeler M., Hildebrandt M., Meyer J., Schiller C., Hamburger T., Jurkat T., . . . Krämer M. (2011): Thin and subvisible cirrus and contrails in a subsaturated environment. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 5853-5865, doi: 10.5194/acp-11-5853-2011.
- Kürten A., Rondo L., Ehrhart S. und Curtius J. (2011): Performance of a corona ion source for measurement of sulfuric acid by chemical ionization mass spectrometry. *Atmos. Meas. Tech.* 4, 437-443, doi: 10.5194/amt-4-437-2011.

- Lambert A., Read W.G., Livesey N.J., Santee M.L., Manney G.L., Froidevaux L., . . . Atlas E. (2007): Validation of the Aura Microwave Limb Sounder middle atmosphere water vapor and nitrous oxide measurements. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 112, D24S36, doi: 10.1029/2007jd008724.
- Lammen Y. (2013): Entwicklung eines Wasserdampf-Kalibrationsmoduls und flugzeuggetragene Feuchtemessungen in der Troposphäre, Masterarbeit an der Universität Braunschweig, Institut für Luft- und Raumfahrt Systeme.
- Leblanc T., McDermid I.S. und Walsh T.D. (2012): Ground-based water vapor raman lidar measurements up to the upper troposphere and lower stratosphere for long-term monitoring. *Atmos. Meas. Tech.* 5, 17-36, doi: 10.5194/amt-5-17-2012.
- Lee-Whiting G.E. und Yamazaki L. (1971): Semi-analytical calculations for circular quadrupoles. *Nucl. Inst. Methods* 94, 319-332, doi: 10.1016/0029-554X(71)90587-8.
- Lee D.S., Fahey D.W., Forster P.M., Newton P.J., Wit R.C.N., Lim L.L., . . . Sausen R. (2009): Aviation and global climate change in the 21st century. *Atmos. Environ.* 43, 3520–3537, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.04.024.
- Lelieveld J., Bruhl C., Jockel P., Steil B., Crutzen P.J., Fischer H., . . . Tost H. (2007): Stratospheric dryness: model simulations and satellite observations. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1313-1332, doi: 10.5194/acp-7-1313-2007.
- Letexier H., Solomon S. und Garcia R.R. (1988): The role of molecular hydrogen and methane oxidation in the water vapour budget of the stratosphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 114, 281-295, doi: 10.1002/qj.49711448002.
- Li M. und Dylla H.F. (1994): Model for water outgassing from metal surfaces II. *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 1772-1777, doi: 10.1116/1.579004
- Liou K.N. (1986): Influence of Cirrus Clouds on Weather and Climate Processes - A Global Perspective. *Mon. Weather Rev.* 114, 1167-1199, doi: 10.1175/1520-0493(1986)114<1167:ioccow>2.0.co;2.
- Lynch D.K. (1996): Cirrus clouds: Their role in climate and global change. *Acta Astronaut.* 38, 859-863, doi: 10.1016/S0094-5765(96)00098-7.
- Manabe S. und Wetherald R.T. (1967): Thermal Equilibrium of the Atmosphere with a Given Distribution of Relative Humidity. *J. Atmos. Sci.* 24, 241-259, doi: 10.1175/1520-0469(1967)024<0241:teotaw>2.0.co;2.
- Maser R. und Kocks A. (2012). Installation Instruction für AIMS auf HALO.
- May R.D. (1998): Open-path, near-infrared tunable diode laser spectrometer for atmospheric measurements of H₂O. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 103, 19161-19172, doi: 10.1029/98jd01678.
- May R.D. und Webster C.R. (1993): Data-processing and calibration for tunable diode-laser harmonic absorption spectrometers. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 49, 335-347, doi: 10.1016/0022-4073(93)90098-3.

- Maycock A.C., Shine K.P. und Joshi M.M. (2011): The temperature response to stratospheric water vapour changes. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 137, 1070-1082, doi: 10.1002/qj.822.
- Mayerbuch I. (2006): Characterization of Humidity Sensors for Application on the High Altitude Research Aircraft HALO, Masterarbeit an der Technischen Universität München, Fachbereich Physik.
- McLuckey S.A., Glish G.L., Asano K.G. und Grant B.C. (1988): Atmospheric Sampling Glow Discharge Ionization Source for the Determination of Trace Organic Compounds in Ambient Air. *Anal. Chem.* 60, 2220–2227, doi: 10.1021/ac00171a012.
- Meerkötter R., Schumann U., Doelling D.R., Minnis P., Nakajima T. und Tsushima Y. (1999): Radiative forcing by contrails. *Ann. Geophys.-Atmos. Hydrospheres Space Sci.* 17, 1080-1094, doi: 10.1007/s00585-999-1080-7.
- Miake-Lye R.C., Martinez-Sanchez M., Brown R.C. und Kolb C.E. (1993): Plume and Wake Dynamics, Mixing, and Chemistry behind a High-Speed Civil Transport Aircraft. *J. Aircr.* 30, 467-479, doi: 10.2514/3.46368.
- Milz M., von Clarmann T., Fischer H., Glatthor N., Grabowski U., Hopfner M., . . . Koukouli M.E. (2005): Water vapor distributions measured with the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding on board Envisat (MIPAS/Envisat). *J. Geophys. Res.-Atmos.* 110, D24307, doi: 10.1029/2005jd005973.
- Min M., Wang P.C., Campbell J.R., Zong X.M. und Li Y. (2010): Midlatitude cirrus cloud radiative forcing over China. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 115, D20210, doi: 10.1029/2010jd014161.
- Möhler O., Field P.R., Connolly P., Benz S., Saathoff H., Schnaiter M., . . . Heymsfield A.J. (2006): Efficiency of the deposition mode ice nucleation on mineral dust particles. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3007-3021, doi: 10.5194/acp-6-3007-2006.
- Möller D., Feichter J. und Herrmann H. (2011). *Von Wolken, Nebel und Niederschlag in: Chemie über den Wolken.* Ed.: R. Zellner, Wiley.
- Murphy D.M. und Koop T. (2005): Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 131, 1539–1565, doi: 10.1256/qj.04.94.
- Nath N. und Setty C.S.G.K. (1976): The D-region ion composition. *Pure Appl. Geophys.* 114, 891-908, doi: 10.1007/bf00876189.
- Oerlikon (2013): Kennlinie SC15D, abgerufen am 28.02.2013 von https://leyboldproducts.oerlikon.com/produkte/produktkatalog_04.aspx?cid=1578.
- Oltmans S.J., Vomel H., Hofmann D.J., Rosenlof K.H. und Kley D. (2000): The increase in stratospheric water vapor from balloonborne, frostpoint hygrometer measurements at Washington, DC, and Boulder, Colorado. *Geophys. Res. Lett.* 27, 3453-3456, doi: 10.1029/2000gl012133.

- Ovarlez J., Gayet J.F., Gierens K., Strom J., Ovarlez H., Auriol F., . . . Schumann U. (2002): Water vapour measurements inside cirrus clouds in Northern and Southern hemispheres during INCA. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1813, doi: 10.1029/2001gl014440.
- Paul W., Reinhard H.P. und Zahn U. (1958): Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner. *Z. Physik* 152, 143-182, doi: 10.1007/bf01327353.
- Paul W. und Steinwedel H. (1953): Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. *Z. Nat.forsch.* 8, 448-450, doi: oclc/74061702.
- Peter T., Marcolli C., Spichtinger P., Corti T., Baker M.B. und Koop T. (2006): When Dry Air Is Too Humid. *Science* 314, 1399–1402, doi: 10.1126/science.1135199.
- Petzold A., Busen R., Schröder F.P., Baumann R., Kuhn M., Ström J., . . . Schumann U. (1997): Near-field measurements on contrail properties from fuels with different sulfur content. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 102, 29867-29880, doi: 10.1029/97jd02209.
- Petzold A., Doppelheuer A., Brock C.A. und Schröder F. (1999): In situ observations and model calculations of black carbon emission by aircraft at cruise altitude. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 104, 22171-22181, doi: 10.1029/1999jd900460.
- Rahman M.M., Helal A., Moustafa O.A. und Abdel Salam F.W. (2008): High Efficiency Glow Discharge Ion Source. *J. Nucl. Rad. Phys.* 3, 1-9.
- Ramanathan V., Cess R.D., Harrison E.F., Minnis P., Barkstrom B.R., Ahmad E. und Hartmann D. (1989): Cloud-Radiative Forcing and Climate - Results from the Earth Radiation Budget Experiment. *Science* 243, 57-63, doi: 10.1126/science.243.4887.57.
- Ramanathan V. und Inamdar A. (2006). The radiative forcing due to clouds and water vapor in: *Frontiers of Climate Modeling*. Ed.: J. T. Kiehl et al., Cambridge University Press.
- Randall D.A., Wood R.A., Bony S., Colman R., Fichet T., Fyfe J., . . . Taylor K.E. (2007). *Climate Models and their Evaluation in: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Ed.: S. Solomon et al., Cambridge University Press.
- Rautenhaus M., Bauer G. und Dörnbrack A. (2012): A web service based tool to plan atmospheric research flights. *Geosci. Model Dev.* 5, 55-71, doi: 10.5194/gmd-5-55-2012.
- Raval A. und Ramanathan V. (1989): Observational determination of the greenhouse-effect. *Nature* 342, 758-761, doi: 10.1038/342758a0.
- Ravishankara A.R. (2012): Water Vapor in the Lower Stratosphere. *Science* 337, 809-810, doi: 10.1126/science.1227004.
- Read W.G., Waters J.W., Wu D.L., Stone E.M., Shippony Z., Smedley A.C., . . . Karki M.K. (2001): UARS microwave limb sounder upper tropospheric humidity measurement: Method and validation. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 106, 32207-32258, doi: 10.1029/2000jd000122.
- Reed R.J. (1955): A Study of a Charactersitic Type of Upper-Level Frontogenesis. *J. Meteorol.* 12, 226-237, doi: 10.1175/1520-0469(1955)012<0226:asoact>2.0.co;2.

Remsberg E.E., Schiller C., Oltmans S., Rosenlof K., Gettelman A., Harries J.E. und Mote P.W. (2000). SPARC Report No. 2: Upper Tropospheric and Stratospheric Water Vapour. D. Kley et al.

Riedel E. (1999). Anorganische Chemie, Gruyter.

Roelofs G.J. und Lelieveld J. (1997): Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.* 49, 38-55, doi: 10.1034/j.1600-0889.49.issue1.3.x.

Roiger A., Aufmhoff H., Stock P., Arnold F. und Schlager H. (2011): An aircraft-borne chemical ionization-ion trap mass spectrometer (CI-ITMS) for fast PAN and PPN measurements. *Atmos. Meas. Tech.* 4, 173-188, doi: 10.5194/amt-4-173-2011.

Rollins A.W., Thornberry T.D., Gao R.-S., Hall B.D. und Fahey D.W. (2011): Catalytic oxidation of H₂ on platinum: a robust method for generating low mixing ratio H₂O standards. *Atmos. Meas. Tech.* 4, 2059–2064.

Rosenlof K.H., Oltmans S.J., Kley D., Russell J.M., Chiou E.W., Chu W.P., . . . McCormick M.P. (2001): Stratospheric water vapor increases over the past half-century. *Geophys. Res. Lett.* 28, 1195-1198, doi: 10.1029/2000gl012502.

Salmeron M., Gale R.J. und Somorjai G.A. (1979): A modulated molecular beam study of the mechanism of the H₂-D₂ exchange reaction on Pt(111) and Pt(332) crystal surfaces. *J. Chem. Phys.* 70, 2807-2819, doi: 10.1063/1.437787.

Sassen K. und Comstock J.M. (2001): A midlatitude cirrus cloud climatology from the facility for atmospheric remote sensing. Part III: Radiative properties. *J. Atmos. Sci.* 58, 2113-2127, doi: 10.1175/1520-0469(2001)058<2113:amcccf>2.0.co;2.

Sassen K. und Dodd G.C. (1989): Haze Particle Nucleation Simulations in Cirrus Clouds, and Applications for Numerical and Lidar Studies. *J. Atmos. Sci.* 46, 3005-3014, doi: 10.1175/1520-0469(1989)046<3005:hpnsc>2.0.co;2.

Sassen K., Wang Z. und Liu D. (2008): Global distribution of cirrus clouds from CloudSat/Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations (CALIPSO) measurements. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 113, D00A12, doi: 10.1029/2008jd009972.

Schaeler B., Offermann D., Kuell V. und Jarisch M. (2009): Global water vapour distribution in the upper troposphere and lower stratosphere during CRISTA 2. *Adv.Space Res.* 43, 65-73, doi: 10.1016/j.asr.2008.06.019.

Schäfler A., Dörnbrack A., Kemle C., Rahm S. und Wirth M. (2010): Tropospheric Water Vapor Transport as Determined from Airborne Lidar Measurements. *J. Atmos. Ocean. Technol.* 27, 2017-2030, doi: 10.1175/2010jtecha1418.1.

Schäuble D. (2011): Aufbau eines flugzeuggetragenen Massenspektrometers zur Messung von HNO₃ und HONO und Quantifizierung der HNO₃-Aufnahme in Eispartikeln in Kondensstreifen und Zirren, Dissertation an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik.

- Scheibel R.C., Tanner O.P. und Wood K.V. (1981): Townsend discharge ionization probe for a mass spectrometer. *Anal. Chem.* 53, 550–552, doi: 10.1021/ac00226a042.
- Schmidt E. (1941): Die Entstehung von Eisnebel aus den Auspuffgasen von Flugmotoren. *Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung* 44, 1-15.
- Schmidt G.A., Ruedy R.A., Miller R.L. und Lacis A.A. (2010): Attribution of the present-day total greenhouse effect. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 115, D20106, doi: 10.1029/2010jd014287.
- Schreier M., Mannstein H., Eyring V. und Bovensmann H. (2007): Global ship track distribution and radiative forcing from 1 year of AATSR data. *Geophys. Res. Lett.* 34, L17814, doi: 10.1029/2007gl030664.
- Schröder F., Kärcher B., Durore C., Strom J., Petzold A., Gayet J.F., . . . Borrmann S. (2000): On the transition of contrails into cirrus clouds. *J. Atmos. Sci.* 57, 464-480, doi: 10.1175/1520-0469(2000)057<0464:ottoci>2.0.co;2.
- Schröppel B. (2011): Entwicklung einer Transferoptik für ein bildgebendes Sekundärionen-Massenspektrometer, Dissertation an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät.
- Schumann U. (1996): On conditions for contrail formation from aircraft exhaust. *Meteorolog. Z.* 5, 395-414.
- Schumann U. (2005): Formation, properties and climatic effects of contrails. *C. R. Phys.* 6, 549-565, doi: 10.1016/j.crhy.2005.05.002.
- Schumann U. (2012): A contrail cirrus prediction model. *Geosci. Model Dev.* 5, 543-580, doi: 10.5194/gmd-5-543-2012.
- Schumann U. und Graf K. (2013): Aviation-induced cirrus and radiation changes at diurnal timescales. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 118, 2404-2421, doi: 10.1002/jgrd.50184.
- Schumann U., Jeßberger P. und Voigt C. (2013): Contrail ice particles in aircraft wakes and their climatic importance. *Geophys. Res. Lett.* 40, 2867-2872, doi: 10.1002/grl.50539.
- Schumann U., Mayer B., Gierens K., Unterstrasser S., Jessberger P., Petzold A., . . . Gayet J.F. (2011): Effective Radius of Ice Particles in Cirrus and Contrails. *J. Atmos. Sci.* 68, 300-321, doi: 10.1175/2010jas3562.1.
- Schumann U., Schlager H., Arnold F., Ovarlez J., Kelder H., Hov Ø., . . . Whitefield P.D. (2000): Pollution from aircraft emissions in the North Atlantic flight corridor: Overview on the POLINAT projects. 105, 3605-3631, doi: 10.1029/1999jd900941.
- Seinfeld J.H. und Pandis S.N. (1998). Atmospheric Chemistry and Physics, Wiley.
- Sherwood S.C., Ingram W., Tsushima Y., Satoh M., Roberts M., Vidale P.L. und O’Gorman P.A. (2010): Relative humidity changes in a warmer climate. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 115, D09104, doi: 10.1029/2009jd012585.
- Soden B.J. und Held I.M. (2006): An Assessment of Climate Feedbacks in Coupled Ocean–Atmosphere Models. *J. Clim.* 19, 3354-3360, doi: 10.1175/jcli3799.1.

Sofer I., Zhu J., Lee H.-S., Antos W. und Lubman D.M. (1990): An Atmospheric-Pressure Glow Discharge Ionization Source. *Appl. Spectrosc.* 44, 1391–1398.

Solomon S., Rosenlof K.H., Portmann R.W., Daniel J.S., Davis S.M., Sanford T.J. und Plattner G.K. (2010): Contributions of Stratospheric Water Vapor to Decadal Changes in the Rate of Global Warming. *Science* 327, 1219–1223, doi: 10.1126/science.1182488.

Sonntag D. (1990): Important new values of the physical constants of 1986, vapour pressure formulations based on the ITC-90, and psychrometer formulae. *Z. Meteorol.* 40, 340-345.

SpectraSensors (2009). Data Sheet WVSS-II.

Spichtinger P. und Cziczo D.J. (2010): Impact of heterogeneous ice nuclei on homogeneous freezing events in cirrus clouds. 115, D14208.

Spichtinger P., Gierens K., Smit H.G.J., Ovarlez J. und Gayet J.F. (2004): On the distribution of relative humidity in cirrus clouds. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 639-647, doi: 10.5194/acp-4-639-2004.

Stohl A. (2001): A 1-year Lagrangian "climatology" of airstreams in the Northern Hemisphere troposphere and lowermost stratosphere. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 106, 7263-7279, doi: 10.1029/2000jd900570.

Stubenrauch C.J. und Schumann U. (2005): Impact of air traffic on cirrus coverage. *Geophys. Res. Lett.* 32, L14813, doi: 10.1029/2005gl022707.

Sussmann R. und Gierens K.M. (1999): Lidar and numerical studies on the different evolution of vortex pair and secondary wake in young contrails. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 104, 2131-2142, doi: 10.1029/1998jd200034.

Synflex (2013): Datenblatt Synflex 1300, von www.goodrichsales.com/products/pdfs/1300.pdf.

Tabrizchi M., Khayamain T. und Taj N. (2000): Design and optimization of a corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry. *Rev. Sci. Instr.* 71, 2321–2328.

Thornberry T.D., Rollins A.W., Gao R.-S., Watts L.A., Ciciora S.J., McLaughlin R.J., . . . Fahey D.W. (2013): Measurement of low-ppm mixing ratios of water vapor in the upper troposphere and lower stratosphere using chemical ionization mass spectrometry. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 6, 381-422, doi: 10.5194/amtd-6-381-2013.

Trenberth K. (2005): Uncertainty in hurricanes and global warming. *Science* 308, 1753-1754, doi: 10.1126/science.1112551.

Trenberth K.E. (2005). Heavy Precipitation, Floods, and Droughts in: *Encyclopedia of Hydrological Sciences*. Ed.: M. G. Anderson, Wiley.

Trenberth K.E., Dai A., Rasmussen R.M. und Parsons D.B. (2003): The changing character of precipitation. *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* 84, 1205-1217, doi: 10.1175/bams-84-9-1205.

- Trenberth K.E., Jones P.D., Ambenje P., Bojariu R., Easterling D., Tank A.K., . . . Zhai P. (2007). Observations: Surface and Atmospheric Climate Change in: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Ed.: S. Solomon et al., Cambridge University Press.
- Tuck A.F., Baumgardner D., Chan K.R., Dye J.E., Elkins J.W., Hovde S.J., . . . Wilson J.C. (1997): The Brewer-Dobson circulation in the light of high altitude in situ aircraft observations. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 123, 1-69, doi: 10.1002/qj.49712353702.
- Vaughan G. und Timmis C. (1998): Transport of near-tropopause air into the lower midlatitude stratosphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 124, 1559-1578, doi: 10.1256/smsqj.54909.
- Voigt C., Schumann U., Jessberger P., Jurkat T., Petzold A., Gayet J.F., . . . Fahey D.W. (2011): Extinction and optical depth of contrails. *Geophys. Res. Lett.* 38, L11806, doi: 10.1029/2011gl047189.
- Voigt C., Schumann U., Jurkat T., Schäuble D., Schlager H., Petzold A., . . . Dörnbrack A. (2010): In-situ observations of young contrails - overview and selected results from the CONCERT campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 9039-9056, doi: 10.5194/acp-10-9039-2010.
- Vömel H. (2011): Saturation vapor pressure formulations, abgerufen am 02.04.2013 von <http://cires.colorado.edu/~voemel/vp.html>.
- Vömel H., David D.E. und Smith K. (2007): Accuracy of tropospheric and stratospheric water vapor measurements by the cryogenic frost point hygrometer: Instrumental details and observations. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 112, D08305, doi: 10.1029/2006jd007224.
- Vömel H., Oltmans S.J., Johnson B.J., Hasebe F., Shiotani M., Fujiwara M., . . . Enriquez H. (2002): Balloon-borne observations of water vapor and ozone in the tropical upper troposphere and lower stratosphere. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 107, 4210, doi: 10.1029/2001jd000707.
- Wagner T., Heland J., Zöger M. und Platt U. (2003): A fast H₂O total column density product from GOME - Validation with in-situ aircraft measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 651-663, doi: 10.5194/acp-3-651-2003.
- Webb M.J., Lambert F.H. und Gregory J.M. (2013): Origins of differences in climate sensitivity, forcing and feedback in climate models. *Clim. Dyn.* 40, 677-707, doi: 10.1007/s00382-012-1336-x.
- Weinstock E.M., Hintsä E.J., Dessler A.E., Oliver J.F., Hazen N.L., Demusz J.N., . . . Anderson J.G. (1994): New Fast-Response Photofragment Fluorescence Hygrometer for use on the NASA ER-2 and the PERSEUS remotely piloted Aircraft. *Rev. Sci. Instrum.* 65, 3544-3554, doi: 10.1063/1.1144536.
- Weinstock E.M., Smith J.B., Sayres D.S., Pittman J.V., Spackman J.R., Hintsä E.J., . . . Anderson J.G. (2009): Validation of the Harvard Lyman-alpha in situ water vapor instrument: Implications for the mechanisms that control stratospheric water vapor. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 114, D23301, doi: 10.1029/2009jd012427.

Wu D.L., Read W.G., Dessler A.E., Sherwood S.C. und Jiang J.H. (2004): UARS/MLS Cloud Ice Measurements: Implications for H₂O Transport near the Tropopause. *J. Atmos. Sci.* 62, 518 - 530, doi: 10.1175/JAS-3382.1.

Yang H.Y., Dobbie S., Herbert R., Connolly P., Gallagher M., Ghosh S., . . . Clayton J. (2012): The effect of observed vertical structure, habits, and size distributions on the solar radiative properties and cloud evolution of cirrus clouds. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 138, 1221-1232, doi: 10.1002/qj.973.

Yang Q., Fu Q. und Hu Y.X. (2010): Radiative impacts of clouds in the tropical tropopause layer. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 115, D00H12, doi: 10.1029/2009jd012393.

Zahn A. und Brenninkmeijer C.A.M. (2003): New directions: A chemical tropopause defined. *Atmos. Environ.* 37, 439-440, doi: 10.1016/s1352-2310(02)00901-9.

Zöger M., Afchine A., Eicke N., Gerhards M.T., Klein E., McKenna D.S., . . . Schiller C. (1999): Fast in situ stratospheric hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne Lyman alpha photofragment fluorescence hygrometers. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 104, 1807-1816, doi: 10.1029/1998jd100025.

Danksagung

Ich möchte mich sehr herzlich bei allen bedanken, die zu dieser Arbeit beigetragen und mich unterstützt haben. Insbesondere bedanke ich mich bei

Jun. Prof. Dr. Christiane Voigt für die wissenschaftliche Diskussion, die Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit und für das Ermöglichen der Promotion in dem hervorragenden wissenschaftlichen Umfeld am DLR Institut für Physik der Atmosphäre und in der Nachwuchsgruppe AEROTROP.

Prof. Dr. Peter Hoor für die Begutachtung meiner Arbeit.

Prof. Dr. Ulrich Schumann und Prof. Dr. Markus Rapp für die Möglichkeit am Institut zu den spannenden Fragestellungen der flugzeuggetragenen Spurengasmessung arbeiten zu können.

Dr. Hans Schlager für die Unterstützung innerhalb der Abteilung.

Dr. Andreas Schäfler und Dr. Andreas Dörnbrack für zahlreiche meteorologische Erläuterungen und insbesondere für den Vergleich meiner Messdaten mit den ECMWF Analysen.

Dr. Martin Zöger und der FX Sensortechnikgruppe für die unkomplizierte Bereitstellung des Kalibrationsstandes und die technische Beratung.

Dr. Dominik Schäuble für alles, was er mir zur Massenspektrometrie beigebracht hat und für viele sehr fruchtbare Diskussionen.

Philipp Jeßberger für inspirierende und unterhaltsame fachliche und weniger fachliche Diskussionen und für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Dr. Tina Jurkat für die gute Zusammenarbeit im Labor und im Flugzeug sowie zahlreiche fachliche Diskussionen.

Amir Ibrahim für diverse technische Zeichnungen und Konstruktionen und die sehr gute Atmosphäre im Büro.

Dr. Troy Thornberry für viel Inspiration und zahlreiche fachliche Ratschläge beim Aufbau von AIMS-H₂O.

Yannick Lammen und Alexander Friedrich für die Entwicklung der zweiten Generation des Kalibrationsmoduls und der AIMS-Druckregelung im Rahmen ihrer Master- bzw. Bachelorarbeit.

Paul Stock, Michael Lichtenstern und Monika Scheibe für die Unterstützung in technischen Fragen und dem Zulassungsprozess.

Robert Neumaier und Ralf Holzmann für die angenehme Zusammenarbeit beim mechanischen Aufbau verschiedener Instrumente für Falcon und HALO.

Allen Kolleginnen und Kollegen (auch ehemalige und Freunde) aus Abteilung 2 für die angenehme Atmosphäre und viele nette Gespräche innerhalb und außerhalb des Instituts.

Verena Lieb für die moralische Unterstützung und für viele konstruktive Kommentare zu meiner Arbeit

Meinen Eltern dafür, dass sie mir das Studium und die Promotion ermöglicht haben.